

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
«Федеральный исследовательский центр «Институт катализа
им. Г. К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»

На правах рукописи

Габриенко Антон Алексеевич

Механизмы превращения лёгких алканов и алкенов на цеолитных катализаторах,
модифицированных Cu, Zn, Ag, In

1.4.4. Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
доктора химических наук

Новосибирск – 2026

- Будь точен, но достаточно расплывчат.
- Я бы предпочел быть расплывчатым, но достаточно точным.
- Не вопрос. Если тебе так больше нравится...

Фульвио Эрвас, “Пока есть Пресекко, есть надежда”

Оглавление

Введение.....	6
Глава 1. Модифицирование цеолитов Cu, Zn, Ag, In	24
1.1 Общее описание цеолитов	24
1.2 Модифицирование цеолитов металлсодержащими частицами.....	30
1.2.1 Ионы Cu ²⁺ и оксо-кластеры [Cu ₃ (μ-O) ₃] ²⁺	31
1.2.2 Ионы Zn ²⁺ и оксо-кластеры ZnO	35
1.2.3 Ионы Ag ⁺	39
1.2.4 Ионы In ⁺ и оксо-ионы InO ⁺	41
1.3 Влияние металлсодержащих частиц на свойства БКЦ в цеолитах.....	44
Заключение к Главе 1	47
Глава 2. Методы и подходы для изучения механизмов превращения углеводородов	48
2.1 Спектроскопия ЯМР высокого разрешения в твёрдом теле	48
2.1.1 Общее описание метода	48
2.1.2 Методика приготовления образцов с использованием стеклянных ампул.....	52
2.1.3 Измерение концентрации БКЦ цеолитов методом ¹ H ЯМР ВМУ.....	56
2.1.4 Запись и обработка спектров ЯМР ВМУ	58
2.2 ИК-Фурье спектроскопия	59
2.2.1 Общее описание метода	59
2.2.2 Методология эксперимента ИКДО и ИКС	63
2.3 Квантово-химические расчеты в рамках теории функционала плотности	64
2.3.1 Общее описание метода DFT	64
2.3.2 Методология расчётов	67
2.3.3 Расчёт химических сдвигов ядер углерода-13.....	71
Заключение к Главе 2	75
Глава 3. Активация и превращение метана на металл-модифицированных цеолитах.....	76
3.1 Cu-содержащий цеолит ZSM-5.....	76
3.1.1 Механизм активации метана с участием ионов Cu ²⁺	76
3.1.2 Реакционная способность метоксидных интермедиатов	84
3.2 Zn-содержащие цеолиты бета и ZSM-5	90
3.2.1 Механизм активации и превращения метана с участием ионов Zn ²⁺	90
3.2.2 Свойства ионов Zn ²⁺ и оксо-кластеров ZnO	96

3.2.3 Описание реакционной способности центров Zn^{2+} в цеолитах	102
3.3 Ag-содержащий цеолит ZSM-5	107
3.3.1 Механизм ароматизации метана с участием ионов Ag^+	107
3.3.2 Совместное превращение метана и этилена	113
3.4 In-содержащий цеолит ZSM-5	117
3.4.1 Свойства ионных центров InO^+ и In^+	117
3.4.2 Совместное превращение метана и этилена	120
Заключение к Главе 3	122
Глава 4. Превращение C_3–C_4 алканов на металл-модифицированных цеолитах	125
4.1 Zn-содержащий цеолит бета	125
4.1.1 Превращение алканов с участием ионов Zn^{2+} и оксо-кластеров ZnO	127
4.1.2 Кинетика превращения C_3 – C_4 алканов	142
4.1.3 Совместное превращение метана и C_3 – C_4 алканов	158
4.2 In-содержащие цеолиты бета и ZSM-5	161
4.2.1 Свойства центров In^+ , InO^+ и оксо-кластеров $[In_2(\mu-O)_2]^{2+}$	162
4.2.2 Превращение C_3 – C_4 алканов: ароматизация и окисление	166
4.2.3 Механизмы превращения C_3 – C_4 алканов	179
Заключение к Главе 4	186
Глава 5. Превращение C_2–C_4 алкенов на металл-модифицированных цеолитах	189
5.1 Адсорбция C_3 – C_4 алкенов на оксидах металлов	189
5.1.1 ZnO	190
5.1.2 γ - Al_2O_3 и α - Ga_2O_3	194
5.2 Немодифицированный цеолит H-ZSM-5	198
5.3 Cu-содержащий цеолит ZSM-5	203
5.3.1 Интермедиаты и продукты превращения пропилена	203
5.3.2 Механизмы ароматизации и окисления пропилена	209
5.4 Zn-содержащие цеолиты бета и ZSM-5	212
5.4.1 Димеризация этилена на цеолите Zn^{2+} /ZSM-5	212
5.4.2 Превращение C_3 – C_4 алкенов с участием ионов Zn^{2+} и частиц ZnO	220
5.5 Ag-содержащий цеолит ZSM-5	241
5.5.1 Интермедиаты и продукты превращения пропилена	241
5.5.2 Механизм ароматизации пропилена	248

5.6 In-содержащие цеолиты бета и ZSM-5	251
5.7 Природа π -комплексов алkenов в металл-модифицированных цеолитах	264
Заключение к Главе 5	281
Основные результаты и выводы.....	284
Список публикаций по теме диссертации.....	285
Список сокращений	289
Список литературы	291
Благодарности.....	365
Приложение 1 – Метан- ^{13}C на цеолите $\text{Cu}^{2+}/\text{H-ZSM-5}$	366
Приложение 2 – Пропан- ^{13}C на цеолитах $\text{ZnO}/\text{H-BEA}$ и $\text{Zn}^{2+}/\text{H-BEA}$	367
Приложение 3 – Изобутан- ^{13}C на цеолите $\text{Zn}^{2+}/\text{H-BEA}$	369
Приложение 4 – Пропилен- ^{13}C на цеолите $\text{Ag}/\text{H-ZSM-5}$	371

Введение

Актуальность темы исследования

Увеличение эффективности переработки углеводородного сырья – важная проблема, стоящая перед современной наукой. Решение данной проблемы включает в себя фундаментальные и прикладные задачи по разработке методов каталитической конверсии лёгких алканов и алкенов, которые, в качестве компонентов и продуктов переработки природного и попутного нефтяного газов, различных нефтяных фракций, являются доступным, относительно дешевым, но малоиспользуемым сырьём для получения ценных химических соединений. Одним из перспективных направлений исследований в данной области науки является создание катализаторов для селективного дегидрирования, ароматизации и окисления лёгких углеводородов на основе металл-модифицированных цеолитов, которые демонстрируют необходимые каталитические свойства [1-10]. Понимание того, как данные катализаторы работают на молекулярном уровне, может способствовать успешному решению такой практической задачи. Значит, необходимы фундаментальные исследования механизмов превращения лёгких углеводородов, в частности, алканов и алкенов, на металлоконтактных цеолитах [11-16].

Степень разработанности темы исследования

Накопленные к настоящему моменту данные [17-24] показывают, что цеолиты, не содержащие модифицирующих добавок, способны превращать лёгкие алканы и алкены в ценные ароматические соединения, бензол, толуол и ксиол, благодаря наличию в их составе бренстедовских кислотных центров (БКЦ) и эффекту ограниченного объема пор (молекулярно- ситовой эффект) [25], размер которых сопоставим с размерами реагирующих и образующихся молекул. Однако протекание параллельного процесса крекинга углеводородов с участием БКЦ приводит к тому, что выход ароматических соединений очень мал, а значительная доля реагента идет на образование побочных продуктов, в основном метана.

Считается, что активация и превращение алканов с участием БКЦ может осуществляться согласно двум конкурирующим механизмам. Механизм с участием ациклических карбениевых ионов [19, 24, 26-32] предполагает, что активация происходит путём бимолекулярной реакции гидридного переноса от молекулы алкана к карбениевому иону (Рисунок 1а), который может образоваться в результате протонирования примесных алкенов, термического крекинга исходного алкана или с участием льюисовских кислотных центров (ЛКЦ), например внекаркасных частиц алюминия. Карбениевые ионы вступают в реакции депротонирования, гидридного переноса, изомеризации, β -разрыва и олигомеризации, что объясняет наблюдаемые превращения и

продукты при температурах менее 550–600 К, высоком парциальном давлении, большой конверсии исходного алкана, наличии микропор размером 7–11 Å. При температурах 623–823 К, низких концентрациях алкана, малой конверсии, наличии сильных БКЦ и микропор меньшего размера (< 7 Å) реализуется мономолекулярный карбений-ионный или протолитический механизм [18, 33–43]. Согласно данному механизму (Рисунок 1б), молекула алкана протонируется БКЦ, что приводит к образованию пятикоординированного карбениевого иона в качестве переходного состояния, который неустойчив и легко превращается в карбениевый ион и малый алкан (метан, этан) или молекулярный водород. Таким образом, атака БКЦ по связи C–H или C–C в молекуле алкана приводит к дегидрированию или крекингу, соответственно. Как видно, оба механизма превращения алканов приводят к образованию алкенов, ключевых промежуточных продуктов на пути к ароматическим углеводородам, и малых алканов.

Активацию и превращение лёгких алканов с участием БКЦ цеолитов описывают следующим образом. При невысоких температурах (≤ 373 К) основным направлением превращения является олигомеризация, которая происходит с высокой скоростью и приводит к образованию большого набора олигомерных алканов [25, 44–52]. При более высоких температурах алкены дополнительно подвергаются изомеризации, крекингу и ароматизации [25, 44]. Предполагается, что механизм активации и последующей олигомеризации алкена состоит из следующих стадий (Рисунок 2) [46, 53–56]. Сначала происходит адсорбция молекулы алкена на БКЦ цеолита и образование π -комплекса, который наблюдается методом ИК-спектроскопии [45, 46]. Далее происходит протонирование двойной связи C=C, при этом получающийся интермедиат, как предполагается, может существовать на поверхности цеолита в форме либо аллоксидной частицы [45, 46], либо карбениевого иона [54, 55, 57–59]. Последующая реакция

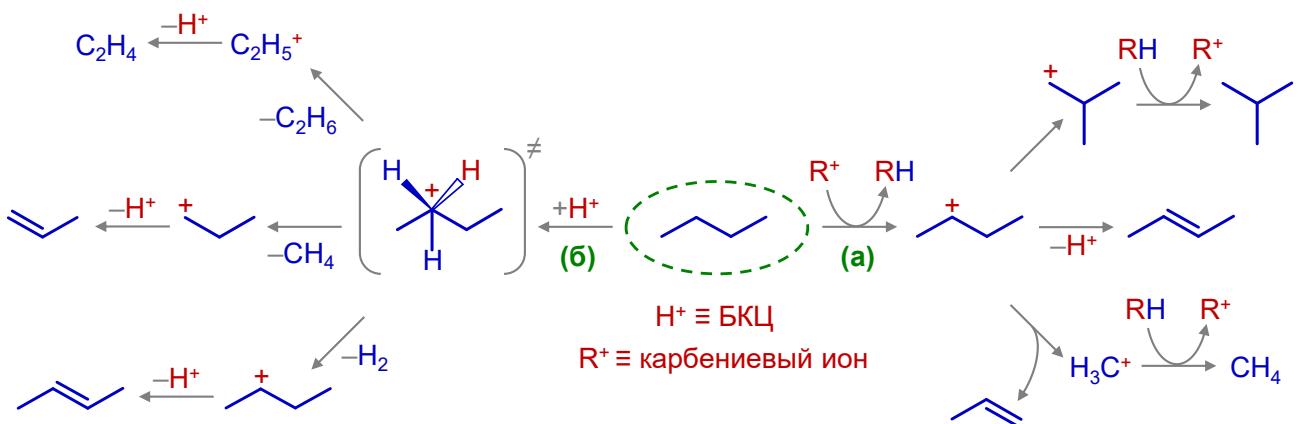


Рисунок 1 – Активация и превращение алкана по (а) карбений-ионному [26, 27] или (б) карбоний-ионному [34, 35] механизму

между интермедиатом и второй молекулой алкена дает димерный продукт, который может далее превращаться согласно описанному механизму [56].

Следует отметить, что природа интермедиатов, образующихся из алkenов на поверхности твёрдых кислотных катализаторов, до сих пор не ясна. На основании квантово-химических расчетов авторы работ [60-66] пришли к заключению, что ациклические карбениевые ионы не стабилизируются на поверхности цеолита, и представляют собой переходное состояние, которое образуется в реакциях с участием лёгких алkenов. Действительно, образование ациклических карбениевых ионов на цеолитах (или других твёрдых кислотных катализаторах) до сих пор не наблюдалось напрямую [15, 67]. В то же время алкооксидные частицы обнаружены спектроскопически в ходе превращения алkenов и спиртов на цеолитах [56, 68-74]. Однако авторам работ [75-78] удалось доказать образование карбениевых ионов на цеолитах методом ЯМР с использованием молекул-ловушек, ацетонитрила и аммиака. Дополнительным свидетельством в пользу существования карбениевых ионов как интермедиатов является наблюдение переноса ^{13}C -метки в алkenах [79] и реакции алkenов и спиртов с CO с образованием карбоксониевых катионов [80, 81].

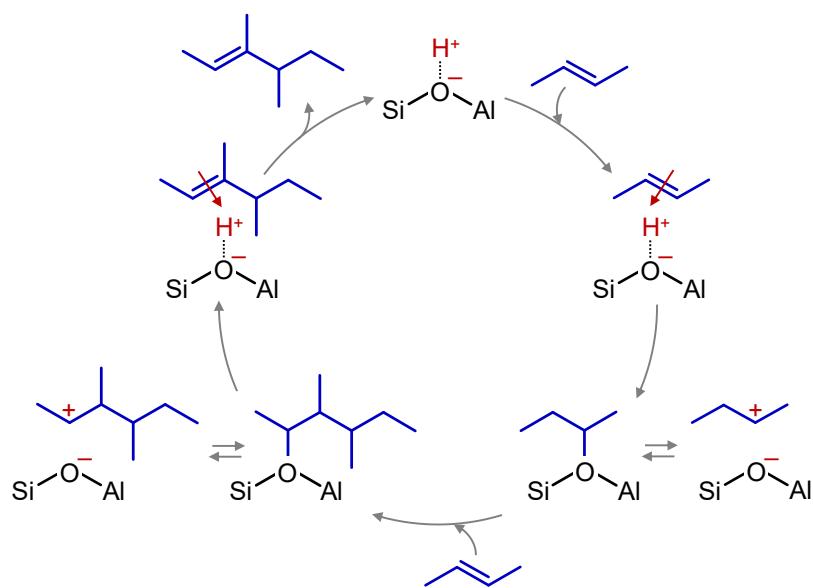


Рисунок 2 – Активация и олигомеризация алкена с участием БКЦ цеолита [56]

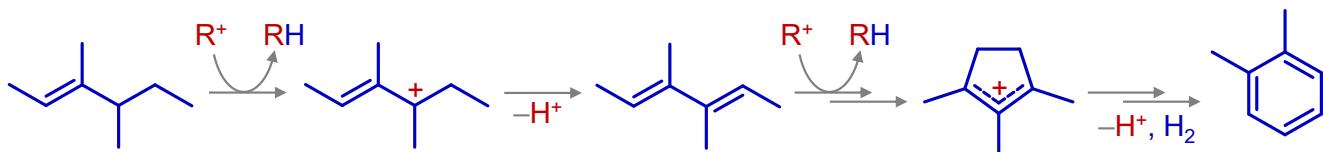


Рисунок 3 – Превращение алкена в алканы и ароматические соединения по механизму сопряжённой полимеризации [54, 56, 59, 82-84]

Дальнейшее превращение олигомерных алканов с участием БКЦ цеолита рассматривается в рамках механизма сопряжённой полимеризации [83-86] (Рисунок 3), который предполагает образование в качестве продуктов как алканов так и ароматических соединений [55]. Характерной чертой данного механизма является стадия гидридного переноса, отвечающая за одновременное появление насыщенных углеводородов и ненасыщенных карбениевых ионов. При этом в качестве интермедиатов различными спектроскопическими методами обнаруживаются только циклопентенильные катионы (ЦПК) [54-56, 59, 82, 87-89].

К моменту начала выполнения данной диссертационной работы свойства металлоконтактирующих цеолитов изучались на протяжении 30 лет [20]. Обнаружено, что введение в цеолиты различных металлов приводит к существенному изменению их катализических свойств по сравнению с немодифицированными цеолитами. Наиболее ярко это проявляется в случае металлов 11–13 групп, из которых интерес с точки зрения превращения лёгких алканов и алканов представляют цинк, галлий, индий, медь и серебро [2].

Модификация цеолитов цинком или галлием увеличивает активность и селективность катализатора в превращении лёгких алканов в ценные ароматические углеводороды: бензол, толуол и ксиолы (БТК) [19, 20, 24, 90-94]. Однако обнаружено, что Zn- и Ga-содержащие цеолиты проявляют меньшую стабильность и быстрее дезактивируются. Кроме того, цинк и галлий оказывают промотирующее влияние не только на ароматизацию, но и гидрогенолиз лёгких алканов, в результате чего значительно увеличивается выход побочного продукта, метана [18, 95]. In-модифицированные цеолиты показывают наибольшую селективность по БТК и наименьший выход метана за счёт ускорения стадии дегидрирования алканов и замедления гидрогенолиза [94, 96-98]. Недостатком таких цеолитов является восстановление In-содержащих катионных центров до металлического состояния, что приводит к их дезактивации.

Цеолиты, содержащие медь, индий и серебро, показали способность к эффективной активации и превращению метана по путям ароматизации и окисления [13, 99-114]. Особое внимание привлекают Cu-содержащие цеолиты, которые превращают метан в метanol с селективностью, близкой к 100 %, при относительно невысокой температуре (473 К) [1, 5, 8, 16, 115, 116]. Однако особенностью действия таких систем является восстановление Cu-содержащих центров в ходе реакции, аналогично индию, в результате чего требуется отдельная стадия их регенерации для осуществления следующего цикла превращения [117-120]. Следовательно, такие системы не являются катализаторами в классическом понимании, но представляют интерес как с фундаментальной, так и практической точки зрения.

Таким образом, имеющиеся результаты каталитических испытаний с участием металлсодержащих цеолитов [3, 4, 17, 19, 23, 24, 28, 121-124] указывают на изменение характера превращения лёгких алканов по сравнению с немодифицированными цеолитами: превращение по пути ароматизации начинает преобладать над крекингом, а в случае метана становится возможным его окисление в метанол. Это очевидно является следствием изменения механизма каталитического действия цеолитных систем. Поэтому внимание исследователей [1, 5, 6, 8, 9, 13-15, 28, 125] было сосредоточено на изучении механизмов активации и превращения лёгких алканов на металл-модифицированных цеолитах, а также влияния природы и состава металлсодержащих центров на их свойства.

Авторами ряда работ предложено, что активация молекулы алкана осуществляется с участием БКЦ цеолита по карбений-ионному [24, 126] или карбоний-ионному [23, 121, 127, 128] механизмам (Рисунок 1). При этом роль металлсодержащих центров заключается либо в быстром удалении водорода, образующегося при разрыве связи C–H, с БКЦ путём рекомбинации и выделения H₂ [95, 121, 129-132], либо в увеличении силы БКЦ [128], что должно уменьшать энергетический барьер стадии протонирования.

Альтернативная точка зрения заключается в том, что металлсодержащие центры непосредственно участвуют в разрыве связи C–H алканов и осуществляют стадию дегидрирования [17, 124, 133-146]. Однако имеются различные предположения, как именно происходит активация связи C–H [144, 147-149]. По мнению ряда авторов, возможен гетеролитический разрыв связи C–H, но предлагаются два пути реакции (Рисунок 4): алкильный [134-144, 150-152] или карбениевый [124, 153-159]. Отдельно следует упомянуть, что возможность гомолитического разрыва связи C–H в алканах также не исключается [143], но в основном рассматривается для медьсодержащих цеолитов [112, 160-165].

Превращение C₂₊ алканов на металлсодержащих цеолитах начинается с дегидрирования и образования соответствующих алкенов [17-20, 24, 93, 121, 123, 133]. Поэтому дальнейшее

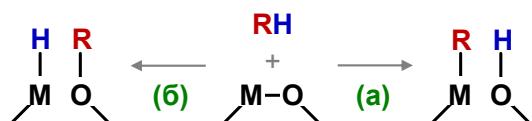


Рисунок 4 – Активация связи C–H в молекуле алкана RH на металлсодержащих центрах M–O в цеолите по (а) алкильному [139] или (б) карбениевому [124] пути, где “M” – это катион металла, а “O” – атом кислорода в составе фрагмента Si–O⁻–Al из каркаса цеолита или внекаркасный атом кислорода в составе оксидоподобной частицы или оксо-кластера (МО)_n

направление превращения зависит от последовательности реакций, в которые вовлекаются алкены. Показано, что введение в цеолит никеля или цинка влияет на характер олигомеризации алкена, так как наблюдалось значительное увеличение селективности по ди- и тримерным продуктам [57, 166, 167]. Дальнейшее превращение осуществляется в направлении фракции БТК с высокой селективностью, как показано для цеолитов, содержащих цинк, медь, серебро, галлий, индий [24, 168-173], что может быть напрямую связано с влиянием металлсодержащих центров на стадию олигомеризации [98]. Для меди содержащих цеолитов в нескольких работах [174-176] также получено, что эти системы активны в окислении пропилена в акролеин. Таким образом, имеющиеся экспериментальные данные свидетельствуют о том, что модифицирование цеолитов металлсодержащими центрами изменяет каталитические свойства цеолитов применительно к превращению лёгких алканов по сравнению с немодифицированными цеолитами. Логичным выводом является то, что металлсодержащие центры непосредственно влияют на ход превращения, изменяя его механизм.

С использованием метода ИК-спектроскопии обнаружено, что металлсодержащие центры в цеолитах способны к специальному взаимодействию с молекулами алканов, что приводит к образованию соответствующих π -комплексов [177-182]. Роль такого взаимодействия в дальнейших превращениях алканов до сих пор неясна. В литературе предлагаются разные механизмы олигомеризации алкена, которые можно описать, взяв за основу тип интермедиата, который обеспечивает рост углеводородной цепи (Рисунок 5). Для Ni-содержащих цеолитов

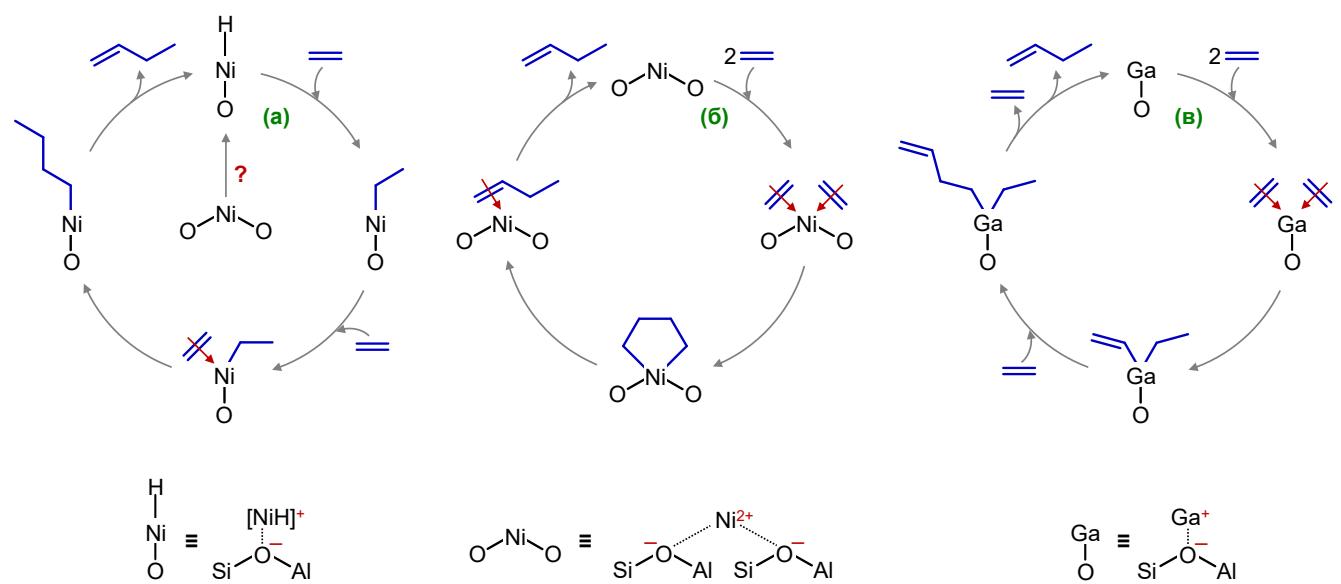


Рисунок 5 – Механизмы олигомеризации алкена на металлсодержащих центрах в цеолите:
(а) алкильный [183], (б) с участием металлациклов [183] и (в) винильный [184]

предложены механизмы олигомеризации с участием алкильных интермедиатов (Рисунок 5а) [183, 185, 186] и металлациклов (Рисунок 5б) [183], которые являются аналогами механизмов, разработанных для гомогенных каталитических систем [187, 188]. Алкильный механизм предполагает встраивание молекулы алкена по связи металл-углерод в металл-алкильном фрагменте. Согласно второму механизму, олигомеризация алкена происходит через промежуточное образование металлацикла, однако показано, что данный путь является энергетически невыгодным по сравнению с алкильным [183]. Методом квантовой химии установлено, что на Ga-содержащих цеолитах олигомеризация этилена возможна по винильному пути (Рисунок 5в) [184]. Следует, однако, отметить, что экспериментальные свидетельства, например, обнаружение соответствующих интермедиатов, в пользу какого-либо из описанных механизмов в литературе отсутствуют [189].

В некоторых работах [24, 172, 190, 191], посвящённых изучению каталитических свойств металл-модифицированных цеолитов, предложено, что превращение алкенов происходит с образованием аллильных анионных интермедиатов, которые, действительно, обнаруживаются спектроскопическими методами [136, 192, 193]. Однако детальный механизм анионной аллильной олигомеризации алкенов в литературе не приводится.

Завершающим этапом превращения алкенов на металлсодержащих цеолитах является стадия ароматизации олигомерных алкенов. В ряде работ [136, 145, 191, 194] высказывается предположение о возможном участии металлсодержащих центров на этом этапе, поскольку увеличение селективности по БТК сопровождается уменьшением выхода побочных продуктов, например метана и этана. Однако процесс ароматизации описывается по-разному: участие металлсодержащих центров только в стадии дегидрирования с циклизацией на БКЦ или дегидроциклизация на металлсодержащих центрах.

Цель и задачи работы

Таким образом, результаты каталитических экспериментов убедительно свидетельствуют об изменении механизма действия металлсодержащих цеолитов по сравнению с немодифицированными цеолитами. Однако в немногочисленных работах, посвященных этой теме, природа активных металлсодержащих центров и механизмы активации и превращения лёгких алканов и алкенов с их участием надёжно не установлены и, поэтому, описываются по-разному. Все это затрудняет разработку промышленных процессов для каталитического превращения лёгких алканов и алкенов в химически полезные продукты с использованием металл-модифицированных цеолитов. Именно поэтому необходимы фундаментальные

исследования, который приведут к получению новых экспериментальных и теоретических данных о механизмах превращения лёгких алканов и алкенов на цеолитных катализаторах.

В связи с этим целью данной работы является установление механизмов каталитического действия цеолитов, содержащих в качестве модифицирующих добавок Cu, Zn, Ag, In, в превращениях лёгких алканов и алкенов по путям ароматизации и окисления.

В рамках заявленной цели были поставлены и решались следующие задачи:

- 1) Разработать новые методологические подходы к изучению механизмов превращения лёгких алканов и алкенов на металл-модифицированных цеолитах с использованием спектроскопии ЯМР высокого разрешения в твёрдом теле, ИК-Фурье спектроскопии и теории функционала плотности;
- 2) Исследовать механизмы активации метана на цеолитах ZSM-5 или бета, модифицированных медью, цинком, серебром, индием. Установить природу образующихся поверхностных интермедиатов и их реакционную способность по отношению к различным субстратам. Выявить роль металлсодержащих центров различного состава и строения, катионы или оксидоподобные частицы, в активации метана и его возможных превращениях;
- 3) Изучить механизмы превращения пропана, бутана и изобутана на цеолитах ZSM-5 или бета, модифицированных цинком или индием. Установить основные пути превращения алканов, природу образующихся поверхностных интермедиатов и роль металлсодержащих центров в наблюдаемых реакциях;
- 4) Исследовать механизм образования π -комплекса между молекулой алкена и катионами различных металлов в цеолитах методами ИК-спектроскопии и квантовой химии. Изучить механизмы олигомеризации и ароматизации этилена, пропилена, бутена и изобутена на цеолитах ZSM-5 или бета, модифицированных медью, цинком, серебром, индием. Установить природу образующихся поверхностных интермедиатов, роль металлсодержащих центров и БКЦ в наблюдаемых реакциях.

Научная новизна

Предложены и применены новые методологические подходы к изучению механизмов гетерогенных каталитических превращений углеводородов с использованием спектроскопии ЯМР высокого разрешения в твёрдом теле, ИК-спектроскопии и квантово-химических расчётов. В результате применения разработанных подходов установлены основные принципы и особенности каталитического действия цеолитов, модифицированных Cu, Zn, Ag, In. Подобная информация имеет важное фундаментальное и практическое значение для развития подходов к

рациональному дизайну и управлению каталитическими свойствами металл-модифицированных цеолитов для эффективной переработки углеводородного сырья.

Предложен методологический подход, заключающийся в использовании цеолитов, селективно модифицированных определенным типом металсодержащих частиц: ионные центры Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ag^+ , In^+ , InO^+ или оксо-кластеры $(\text{ZnO})_n$ ($n = 2-5$), $[\text{Cu}_3(\mu-\text{O})_3]^{2+}$. Это позволяет изучать свойства разных по составу и строению металсодержащих центров и их роль в превращениях легких алканов и алkenов. В диссертационной работе получены систематические данные о свойствах металсодержащих частиц разной природы, состава и строения, сделаны однозначные выводы о роли металсодержащих частиц в наблюдаемых превращениях. В работе впервые предложены и применены уникальные экспериментальные подходы, включающие, в том числе, разработку и создание цельнопаянных стеклянных систем и специализированных спектроскопических ячеек. Важно отметить, что в диссертационной работе методы ЯМР, ИК-спектроскопии и теории функционала плотности применялись в комплексе, что позволило получить наиболее детальную и надежную информацию об изучаемых механизмах. В рамках работы над диссертацией впервые разработан метод измерения концентрации БКЦ цеолитов с использованием спектроскопии ЯМР ВМУ на ядрах ^1H и внутреннего стандарта. Продемонстрирована высокая точность данного метода. Предложен методологический подход к предсказанию химических сдвигов ядер ^{13}C для углеводородных интермедиатов, образующихся на поверхности Zn- и Cu-модифицированных цеолитов, с использованием квантово-химических расчётов в рамках теории функционала плотности.

Доказано, что активация метана на металсодержащих ионных центрах в цеолитах осуществляется путём гетеролитического разрыва связи C–H. На примере катионов цинка в цеолите бета, показано, что свойства таких центров необходимо описывать в рамках концепции льюисовской пары кислота-основание или, другими словами, парного центра $\text{Zn}^{2+}\cdots\text{O}^-$. Детально установлены механизмы и особенности активации метана на металл-модифицированных цеолитах. Для Cu-модифицированного цеолита ZSM-5 показано, что активация метана происходит на парных центрах Cu^{2+} , а не на изолированных катионах меди(II). Продемонстрировано, что на цеолитах бета и ZSM-5, модифицированных ионами Zn^{2+} , метан активируется с образованием частиц цинк-метила уже при комнатной температуре (298 К). Активными являются одиночные катионы цинка(II), но не оксо-кластеры ZnO , поскольку ионы Zn^{2+} способны эффективно поляризовать связи C–H в алкане. Впервые экспериментально доказано, что изолированные центры Ag^+ в цеолите ZSM-5 активируют метан по карбениевому пути с образованием поверхностных метоксидных интермедиатов типа $\text{Si}-\text{O}(\text{CH}_3)-\text{Al}$. Также обнаружено, что на Ag-модифицированных цеолитах возможна прямая ароматизация метана. Для

цеолита ZSM-5, модифицированного индием, показано, что ионы In^+ неактивны. Центры InO^+ активируют метан по алкильному пути с образованием частиц $\text{H}_3\text{C}-\text{In}=\text{O}$. Кроме того, впервые обнаружена способность центров InO^+ окислять метан в метокси-частицы $\text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{In}=\text{O}$.

Для превращения C_3-C_4 алканов на цинкодержащих цеолитах бета и ZSM-5, модифицированных ионами Zn^{2+} или оксо-кластерами ZnO , установлены основные интермедиаты и стадии превращения в ароматические углеводороды при температурах 298–673 К. Предложены механизмы, описывающие стадии дегидрирования и гидрогенолиза, которые осуществляются благодаря совместному действию цинкодержащих центров и БКЦ цеолита, а ключевую роль играют поверхностные цинк-н-алкильные частицы, образующиеся в результате активации связи C–H в метильных группах алканов. Методом ЯМР ВМУ на ядрах ^1H впервые получены кинетические параметры основных стадий превращения (дегидрирование, гидрогенолиз, ароматизация) и выявлены кинетические особенности наблюдаемых реакций при температурах 543–573 К в режиме *in situ*. Впервые проведено сравнительное исследование свойств ионов Zn^{2+} и оксо-кластеров ZnO , показано, что они отличаются по способности превращать углеводороды: катионные центры проявляют большую активность. Установлено, что реакция прямого гидрогенолиза C_3-C_4 алканов является основным источником малых алканов, включая метан, при этом образование водорода, необходимого для гидрогенолиза, происходит на стадиях дегидрирования и ароматизации. Обнаружено, что метан вовлекается в совместное превращение с C_3-C_4 алканами в неокислительных условиях.

Впервые проведено сравнительное исследование свойств центров In^+ и InO^+ , введённых в цеолиты бета и ZSM-5, применительно к превращению C_3-C_4 алканов. Показано, что ионы In^+ не являются активными. Оксо-ионы InO^+ , напротив, способны эффективно активировать и превращать алканы, причём по параллельным путям дегидрирования в алкены с последующей ароматизацией в БТК и окисления в C_2-C_4 карбоновые кислоты. Обнаружено, что дегидрирование алканов наблюдается уже при температуре 296–298 К. Это указывает на высокую активность цеолитов, содержащих центры InO^+ , в реакциях дегидрирования лёгких алканов. Установлены механизмы активации и превращения C_3-C_4 алканов с участием центров InO^+ по путям ароматизации и окисления.

С использованием спектроскопических методов впервые продемонстрировано, что введение в цеолит металлодержащих центров изменяет механизмы олигомеризации и ароматизации C_2-C_4 алканов по сравнению с их превращением на немодифицированных цеолитах (Н-форма). Обнаружено, что ключевую роль в активации и превращении алканов играют следующие поверхностные интермедиаты: π -комплексы алканов с катионными центрами, σ - и π -аллильные частицы, делокализованные карбанионные (полиеновые) частицы. Предложены

механизмы олигомеризации и ароматизации алканов с участием металлсодержащих центров (Cu , Zn , Ag , In). Установлено, что свойства катионных центров (Cu^{2+} , Zn^{2+}) и оксидоподобных частиц (Zn_nO_n , $[\text{Cu}_3(\mu-\text{O}_3)]^{2+}$) аналогичны с точки зрения механизма превращения алканов. Впервые проведён детальный анализ механизмов образования π -комплексов алканов с катионными центрами. Показано, что природу связи в π -комплексе определяют не только способность катиона к σ - и π -связыванию, но и структура орбитальной оболочки катиона, свойства отдельных орбиталей катиона и геометрическая совместимость взаимодействующих орбиталей алкана и катиона. В рамках предложенных механизмов найдено объяснение высокой селективности по ди- и тримерным алканам, а также БТК, наблюдавшейся для металл-модифицированных цеолитных катализаторов.

Впервые обнаружено, что цеолит $\text{Zn}^{2+}/\text{ZSM}-5$ способен селективно превращать этилен в бутен-2 при температурах 296–473 К, что является практически важным результатом. Установлены механизмы димеризации этилена с участием ионов Zn^{2+} в цеолитах. Установлено, что ключевым интермедиатом окисления пропилена в акролеин на Cu -содержащих цеолитах является поверхностный медь-аллил, а окислителем – оксо-кластеры $[\text{Cu}_3(\mu-\text{O})_3]^{2+}$. Изучены особенности действия серебросодержащего цеолита ZSM-5 в качестве катализатора ароматизации лёгких алканов: высокая стабильность адсорбционных π -комплексов, высокая селективность по БТК и отсутствие малых алканов в продуктах превращения, дезактивация центров Ag^+ вследствие их восстановления выделяющимся водородом.

Теоретическая и практическая значимость работы

В ходе работы над диссертацией разработаны и применены новые методологические и экспериментальные подходы к изучению превращений углеводородов на металлсодержащих цеолитах, основанные на применении цельнопаянных систем и спектроскопических ячеек для приготовления и исследования образцов, использовании цеолитов, селективно модифицированных определенным типом металлсодержащих частиц, и совместном применении спектроскопии ЯМР высокого разрешения в твёрдом теле, ИК-Фурье спектроскопии и методов квантовой химии. Эти подходы могут быть использованы в дальнейшем для исследований в области как цеолитного катализа, так и других гетерогенных каталитических систем.

Результаты, изложенные в данной диссертационной работе, являются, с одной стороны, фундаментальными и вносят существенный вклад в понимание принципов каталитического действия металл-модифицированных цеолитов на атомно-молекулярном уровне. С другой стороны, полученные результаты имеют практическое значение, поскольку предоставляют

научную базу для разработки эффективных промышленных катализаторов конверсии лёгких алканов и алкенов в ценные химические продукты.

Методология и методы исследования

Для исследования механизмов превращения лёгких углеводородов на металл-модифицированных цеолитах применялись следующие методологические и экспериментальные подходы. Во-первых, для приготовления образцов разрабатывались, изготавливались и применялись цельnopаяные стеклянные системы и вакуумируемые спектроскопические ячейки, которые позволяют осуществлять обработку цеолитных образцов и адсорбцию углеводородных реагентов в контролируемых условиях. Во-вторых, использовались образцы цеолитов, селективно модифицированные определенным типом металлсодержащих частиц, что позволяло делать однозначные выводы о влиянии природы и состава металлсодержащих частиц на их свойства. В-третьих, в работе совместно применялись спектроскопия ЯМР высокого разрешения в твёрдом теле, ИК-Фурье спектроскопия и методы квантовой химии для исследования механизмов превращения углеводородов. Результаты этих методов дополняют друг друга, давая максимально надежную и полную информацию о природе наблюдаемых углеводородных интермедиатов и продуктов, механизмах активации углеводородов и путях их превращения.

Для охарактеризации цеолитных образцов использовали комплекс физико-химических методов, что позволило надёжно установить природу и состав металлсодержащих частиц, введённых в цеолит: химический (элементный) анализ (ИСП-ОЭС), РФА, ЭСДО, EXAFS, РФЭС, электронная микроскопия, ЯМР ВМУ на ядрах ^1H , ^{27}Al , ^{29}Si , ИК-спектроскопия. Для изучения свойств БКЦ в металл-модифицированных цеолитах использовался метод ЯМР ВМУ на ядрах ^1H и ^{31}P адсорбированного ТМФ. Для изучения механизмов превращения лёгких алканов и алкенов на металл-модифицированных цеолитах применялся комплекс методов: ЯМР ВМУ на ядрах ^1H и ^{13}C с использованием реагентов, селективно меченых углеродом-13 (^{13}C) в одной из функциональных групп, ИК-спектроскопия и квантово-химические расчеты в рамках теории функционала плотности. Такой подход позволяет получить максимально надежную и детальную информацию о природе образующихся интермедиатов, что позволяет установить пути превращения углеводородов на цеолитных катализаторах с участием БКЦ и ЛКЦ.

Степень достоверности и апробация результатов исследования

Достоверность результатов, представленных в диссертации, обеспечивают проведение исследований на высоком научно-методическом уровне и использование современного оборудования. Достоверность результатов подтверждается согласованностью данных, которые получены независимыми спектроскопическими методами и квантово-химическими расчётами,

отсутствием противоречий и согласованностью с литературными данными. Представленные результаты опубликованы в высокорейтинговых журналах, что свидетельствует о высокой оценке со стороны экспертного сообщества.

Результаты, обсуждаемые в диссертации, представлены автором в виде докладов, включая ключевые и пленарные лекции, на всероссийских и международных научных конференциях:

- 1) 6th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists «Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level» (16–19 мая 2021, Новосибирск);
- 2) Catalysis: from Science to Industry: VII International School-Conference for Young Scientists (11–15 октября, 2022, Томск);
- 3) VII Всероссийская научная молодежная школа-конференция «Химия под знаком Сигма: исследования, инновации, технологии» (16–18 мая 2023, Омск);
- 4) The 8th Asian Symposium on Advanced Materials (3–7 июля 2023, Новосибирск);
- 5) Школа молодых ученых "Новые катализаторы и каталитические процессы для решения задач экологически чистой и ресурсосберегающей энергетики" (09–10 октября 2023, Томск);
- 6) X International Voevodsky Conference "Physics and Chemistry of Elementary Chemical Processes" (05–09 сентября 2022, Новосибирск);
- 7) IV Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ» (20–25 сентября 2021, Казань);
- 8) XI International Conference Mechanisms of Catalytic Reactions (07–11 октября 2019, Сочи);
- 9) XII International Conference Mechanisms of Catalytic Reactions (17–21 июня 2024, Владимир);
- 10) EuropaCat-XIV: 14th European Congress on Catalysis "Catalysis without Borders" (18–23 августа 2019, Аахен);
- 11) 8-ая Всероссийская цеолитная конференция "Цеолиты и мезопористые материалы: достижения и перспективы" (18–20 июня 2018, Уфа);
- 12) EuropaCat-XIII: 13th European Congress on Catalysis (27–31 августа 2017, Флоренция);
- 13) IV Scientific Conference BORESKOV READINGS dedicated to the 110th anniversary of Academician Georgii K. Boreskov (19–21 апреля 2017, Новосибирск);
- 14) 16th International Congress on Catalysis (03–08 июля 2016, Пекин);
- 15) IX International Conference “Mechanisms of Catalytic Reactions” (22–25 октября 2012, Санкт-Петербург).

Положения, выносимые на защиту:

- 1) Методология измерения концентрации гидроксильных групп цеолитов с использованием метода ^1H ЯМР ВМУ и внутреннего стандарта;

- 2) Методология расчёта химических сдвигов ядер углерода-13 для интермедиатов на поверхности Zn- и Cu-модифицированных цеолитов с использованием теории функционала плотности;
- 3) Механизм активации и превращения метана на парных центрах Cu^{2+} в медьсодержащем цеолите ZSM-5;
- 4) Механизм активации метана на центрах Zn^{2+} в цеолитах ZSM-5 и бета, влияние примесных добавок кислорода на пути превращения метана на Zn-модифицированных цеолитах, влияние природы цинковых центров (Zn^{2+} , ZnO) на способность активировать связь C–H в метане;
- 5) Механизм активации и прямой ароматизации метана с участием ионов Ag^+ в цеолите ZSM-5;
- 6) Механизм активации и превращения метана с участием оксо-ионов InO^+ в цеолите ZSM-5, механизм окисления метана центрами InO^+ , влияние природы индивидуальных центров (In^+ , InO^+) на способность активировать связь C–H в метане;
- 7) Механизм и кинетика превращения C_3 – C_4 алканов на Zn-модифицированных цеолитах бета и ZSM-5, влияние природы цинковых центров (Zn^{2+} , ZnO) на способность осуществлять стадии дегидрирования, гидрогенолиза и ароматизации, механизм совместного превращения C_3 – C_4 алканов и метана в неокислительных условиях;
- 8) Механизмы активации и превращения C_3 – C_4 алканов на In-модифицированных цеолитах бета и ZSM-5 в реакциях дегидрирования, ароматизации в БТК, окисления в карбоновые кислоты, влияние природы индивидуальных центров (In^+ , InO^+) на способность активировать и превращать алканы;
- 9) Природа поверхностных частиц, образующихся из C_3 – C_4 алканов при их адсорбции на оксиды ZnO , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$;
- 10) Димеризация этилена в бутен-2 на цеолите $\text{Zn}^{2+}/\text{ZSM-5}$, механизм димеризации;
- 11) Механизмы ароматизации и окисления пропилена на Cu-содержащих цеолитах ZSM-5; влияние природы медных центров (Cu^{2+} , $[\text{Cu}_3(\mu\text{-O})_3]^{2+}$) на механизм реакций и способность окислять алкен;
- 12) Механизм олигомеризации и ароматизации пропилена на Ag^+ -содержащем цеолите ZSM-5;
- 13) Механизмы олигомеризации и ароматизации C_3 – C_4 алканов на Zn-содержащих цеолитах бета и ZSM-5; влияние природы цинковых центров (Zn^{2+} , ZnO) на механизм реакций;
- 14) Механизмы олигомеризации C_2 – C_4 алканов на In-содержащих цеолитах бета и ZSM-5;
- 15) Механизмы образования π -комплексов пропилена с ионами H^+ (БКЦ), Na^+ , Ag^+ , Cu^+ , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ca^{2+} и Co^{2+} в цеолите ZSM-5, корреляция между величиной сдвига частоты колебания связи C=C ($\Delta\nu_{\text{C}=\text{C}}$) и стабильностью π -комплекса пропилена.

Публикации

Результаты, изложенные в диссертации, представлены в виде 29 оригинальных работ [193, 195-222] и двух обзорных статей [189, 223], которые опубликованы в международных рецензируемых научных изданиях, индексируемых в системах Web of Science, Scopus и др.

Личный вклад автора

Цель и задачи работы сформулированы автором. Автор диссертации определял выбор направлений исследования, проводил обсуждение, интерпретацию и обобщение получаемых результатов, сбор литературных данных. Автор работы принимал непосредственное и ключевое участие в планировании, подготовке и проведении экспериментов, написании и отправке в печать научных публикаций, апробации результатов на российских и международных научных конференциях. Выводы диссертационной работы основаны на экспериментальных результатах, полученных автором лично или при его непосредственном участии. Формулировка выводов принадлежит автору данной работы.

Синтез цеолитов бета и ZSM-5, а также их модифицирование металлсодержащими частицами проводились А. В. Токтаревым (ИК СО РАН), к.х.н. С. А. Яшник (ИК СО РАН), к.х.н. Л. В. Пирютко (ИК СО РАН). Измерения методом РФЭС, обработка и анализ спектров проводились к.х.н. И. П. Просвириным (ИК СО РАН). Исследования образцов методами электронной микроскопии проводились сотрудниками ИК СО РАН, к.х.н. В. И. Зайковским, к.х.н. А. В. Ищенко, к.ф.-м.н. Е. Ю. Герасимовым и к.х.н. А. Н. Салановым. Измерения методом EXAFS, обработка и анализ спектров проводились к.х.н. В. В. Кривенцовым (ЦКП “СКИФ”). Изучение образцов медьсодержащего цеолита ZSM-5 методами ЭСДО и ИКДО проводилось к.х.н. С. А. Яшник (ИК СО РАН). Спектроскопические исследования методами ЯМР ВМУ, обработка и анализ данных проводились лично автором или под его руководством, с участием к.х.н. С. С. Арзуманова и к.х.н. З. Н. Лащинской (ИК СО РАН), к.х.н. А. А. Колганова (TU Delft). Измерения методами ИКС и ИКДО, обработка и анализ спектров проводились к.х.н. И. Г. Даниловой (ИК СО РАН), лично автором или под его руководством к.х.н. З. Н. Лащинской (ИК СО РАН). Анализ экстрагированных продуктов превращения углеводородов на цеолитах методом ГХ-МС проводился к.х.н. М. В. Шашковым (ИК СО РАН). Измерения методом ЭПР, обработка и анализ спектров проводились к.х.н. И. Е. Сошниковым (ИК СО РАН). Расчеты методами квантовой химии проводились к.х.н. А. А. Колгановым (TU Delft), к.ф.-м.н. Д. Е. Горбуновым (ИХКиГ СО РАН), д.х.н. Д. И. Колоколовым (ИК СО РАН), лично автором или под его руководством к.х.н. З. Н. Лащинской (ИК СО РАН).

Под руководством автора диссертации подготовлены и защищены три дипломные работы студентов НГУ (А. А. Колганов, 2018; З. Н. Лашинская, 2021; О. И. Мазина, 2022), одна выпускная квалификационная работа аспиранта ИК СО РАН (А. А. Колганов, 2022), одна кандидатская диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия (З. Н. Лашинская, 2024).

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, 5 глав, выводов и списка литературы. Объем диссертации составляет 371 страница. Диссертация содержит 153 рисунка, 29 таблиц, 3 схемы и 25 уравнений. Список цитируемой литературы включает 892 наименования.

Первая глава диссертации состоит из трех разделов. В первом разделе кратко описаны основные свойства цеолитов ZSM-5 и бета, приведены основные характеристики использованных в работе образцов. Во втором разделе подробно описаны методы селективного модифицирования цеолитов заданным типом металлсодержащих частиц (медь, цинк, серебро и индий). Особое внимание удалено описанию результатов изучения состава и строения введённых в цеолиты частиц. В третьем разделе на примере Zn- и In-модифицированных цеолитов ZSM-5 обсуждаются результаты исследования, направленного на установление возможного влияния металлсодержащих частиц на силу БКЦ.

Во второй главе описаны методы и подходы, использованные в диссертационной работе для изучения механизмов активации и превращения углеводородов на цеолитных катализаторах. Вторая глава состоит из трёх разделов, в каждом из которых кратко приводится общее описание основных методов, спектроскопии ЯМР высокого разрешения в твёрдом теле, ИК-Фурье спектроскопии и теории функционала плотности. Детально указаны параметры и программное обеспечение, используемые для записи спектров ЯМР и ИК, расчётов методами квантовой химии. В первом разделе описана уникальная методика экспериментов методами ЯМР с использованием запаянных стеклянных ампул и метод ^1H ВМУ ЯМР с внутренним стандартом, разработанный нами для измерения концентрации гидроксильных групп цеолитов. Во втором разделе обсуждается методология экспериментов с использованием ИК-Фурье спектроскопии, в том числе демонстрируются оригинальные спектроскопические ячейки. В третьем разделе обсуждается методология квантово-химических расчётов в рамках теории функционала плотности, включая кластерные модели цеолитов, расчёт частот колебаний углеводородных молекул, методы NBO и NEDA. Особое внимание удалено описанию подхода, разработанного нами для расчёта величины химического сдвига ядер ^{13}C .

Третья глава диссертации представляет результаты исследования механизмов активации и превращения метана на цеолитах ZSM-5 и бета, модифицированных катионными и оксидоподобными частицами меди, цинка, серебра и индия. Глава включает четыре раздела. Первый раздел посвящен результатам, полученным в ходе изучения превращения метана на Си-содержащих цеолитах ZSM-5, содержащих ионы Cu^{2+} или оксо-кластеры $[\text{Cu}_3(\mu\text{-O})_3]^{2+}$. Обсуждаются природа и реакционная способность основных поверхностных интермедиатов, образующихся из метана, и механизмы активации метана с участием медьсодержащих центров. Во втором разделе приводятся результаты сравнительного исследования свойств ионов Zn^{2+} и оксо-кластеров ZnO , введённых в цеолиты бета или ZSM-5, в отношении активации метана. Предложен механизм активации метана на Zn-содержащих цеолитах и пути его превращения в присутствии добавок O_2 . Подробно разбирается модель парного центра $\text{Zn}^{2+}\cdots\text{O}^- (\text{Zn}^{2+}-\text{O}^-)$, которую можно использовать для описания реакционной способности цинксодержащих цеолитов. В третьем разделе показаны данные для активации и превращения метана на цеолите ZSM-5, модифицированном ионами Ag^+ . Детально обсуждается возможный механизм прямой ароматизации метана, а также пути превращения метана в присутствии этилена. Наконец, четвёртый раздел представляет результаты исследования свойств цеолита ZSM-5, содержащего либо ионы In^+ , либо оксо-ионы InO^+ . Сделаны выводы о способности индивидуальных центров активировать метан и превращать его по путям окисления и совместной реакции с этиленом.

Четвёртая глава посвящена превращениям C_3-C_4 алканов, а именно, пропана, бутана и изобутана, на Zn- и In-модифицированных цеолитах бета и ZSM-5. В данной главе имеется два основных раздела. Первый раздел содержит результаты исследования механизмов и кинетики превращения алканов на цеолите бета, содержащем ионы Zn^{2+} или оксо-кластеры ZnO . Описываются наблюдаемые пути превращения алканов на Zn-содержащих цеолитах и их особенности, обсуждаются обнаруженные и идентифицированные интермедиаты и их роль в превращении алканов. Представлены результаты моделирования экспериментальных кинетик и полученные кинетические параметры для стадий дегидрирования, гидрогенолиза и ароматизации алканов и алkenов. Проведено качественное и количественное сравнение активности разных по природе цинксодержащих центров. Обсуждаются результаты, указывающие на возможность совместного превращения метана и C_3-C_4 алканов в неокислительных условиях. Во втором разделе показаны результаты исследования превращения C_3-C_4 алканов на In-модифицированных цеолитах бета и ZSM-5. Демонстрируется, что возможными путями превращения алканов являются дегидрирование с последующей ароматизацией и окисление в карбоновые кислоты. Подробно разбираются соответствующие экспериментальные и квантово-

химические данные, на основе которых предложены механизмы для ключевых стадий превращения.

В пятой главе диссертации представлены результаты исследования механизмов активации и превращения C₂–C₄ алkenov на цеолитах ZSM-5 и бета, модифицированных катионными и оксидоподобными частицами меди, цинка, серебра и индия. Глава состоит из семи разделов. Первый раздел представляет результаты ЯМР-спектроскопического исследования поверхностных углеводородных частиц, которые образуются при адсорбции пропилена, бутена и изобутена на оксиды ZnO, γ -Al₂O₃ и α -Ga₂O₃. Проводится анализ природы и структуры обнаруженных поверхностных частиц. Во втором разделе даны детальные спектроскопические характеристики интермедиатов превращения пропилена на цеолите H-ZSM-5, полученные методами ЯМР и ИКС. Третий раздел посвящён превращению пропилена на цеолите ZSM-5, модифицированном либо ионами Cu²⁺, либо оксо-кластерами [Cu₃(μ -O)₃]²⁺. Обсуждаются пути превращения пропилена по путям окисления и ароматизации, возможность практического применения медьсодержащих цеолитов для целей получения акролеина и других непредельных карбонильных соединений. В четвёртом разделе представлена информация о свойствах цинксодержащих цеолитов ZSM-5 и бета, а именно: о их способности селективно превращать этилен в бутен-2, а C₃–C₄ алкены – в ди- и тримеры и далее в бензол, толуол и ксиолы. Описываются обнаруженные интермедиаты аллильной и полиеновой природы, предлагаются возможные механизмы олигомеризации и ароматизации с участием Zn-содержащих центров. В пятом разделе подробно разбирается, как пропилен превращается на цеолите ZSM-5, модифицированном ионами Ag⁺. Обсуждаются обнаруженные особенности действия катализатора и его дезактивации. Шестой раздел представляет анализ данных, полученных для превращения C₂–C₄ алkenov на In-содержащих цеолитах бета и ZSM-5. Наконец, в седьмом разделе на примере пропилена и цеолита ZSM-5, содержащем ионы H⁺ (БКЦ), Na⁺, Ag⁺, Cu⁺, Zn²⁺, Cu²⁺, Ca²⁺ или Co²⁺, обсуждаются возможные механизмы образования связи в π -комплексах алкена с катионными центрами в цеолитах. Представлены результаты квантово-химического исследования природы связи и факторов, влияющих на её силу.

В заключении даны краткие выводы по результатам выполнения диссертационной работы, список публикаций по теме диссертации, перечень использованных сокращений, литературные источники, а также приложения с дополнительной информацией.

Глава 1. Модификация цеолитов Cu, Zn, Ag, In

1.1 Общее описание цеолитов

Цеолиты, называемые молекулярными ситами [224], – представляют собой кристаллические микропористые алюмосиликаты, обладающие регулярной структурой микропор. Впервые цеолиты были описаны шведским химиком и минералогом Акселем Кронстедтом в 1756 г. Он отметил, что при нагревании стильбита наблюдается образование большого количества пара, источником которого является вода, содержащаяся в порах материала. Поэтому Кронстедт назвал такой тип минералов цеолитами, что означает “кипящие камни” (греч. ζέω – кипеть, λίθος – камень). Структурными элементами каркаса цеолита являются тетраэдры TO_4 , где Т-атом – это либо кремний, либо алюминий, а каждый атом кислорода принадлежит двум тетраэдрам [225, 226]. При этом каждый тетраэдр AlO_4 имеет один отрицательный заряд, который компенсируется внекаркасными катионами. Если противокатион – H^+ , то в структуре цеолита возникает бренстедовский кислотный центр (БКЦ), представляющий собой мостиковую группу Si–O(H)–Al . Протонирующая сила таких БКЦ сопоставима с силой концентрированной серной кислоты [227]. Свойства цеолита можно регулировать на стадии синтеза, варьируя содержание алюминия, что отражается таким важным параметром как отношение Si/Al (или $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, называемое “модуль цеолита”). Изменяя отношение Si/Al , можно влиять на силу и концентрацию БКЦ [228], а также обеспечивать стабилизацию одно- и двухзарядных катионов металлов в порах цеолита [2, 4].

К настоящему моменту известно более 250 структурных типов цеолитов [229], природных и синтетических. Каждый из типов обладает уникальной структурой микропор, которые также называют каналами, размер которых варьируется от 1,5 до 15 Å для разных цеолитов и сопоставим с кинетическими диаметрами молекул (O_2 – 3,5 Å, H_2O – 2,7 Å, лёгкие алканы и алкены – от 4 до 5 Å). Поэтому структура каналов цеолита, ввиду их ограниченного внутреннего пространства и геометрии, влияет на диффузию реагентов и продуктов, а также контролирует весь реакционный путь. Это называется молекулярно-ситовым эффектом [230-232], который, в том числе, затрудняет или даже запрещает протекание реакции, переходное состояние которой не соответствуют геометрии и размеру поры.

В диссертации изучались образцы цеолита ZSM-5, который принадлежит к структурному типу MFI (Рисунок 6). Данный цеолит обладает трехмерной системой взаимопересекающихся прямых и синусоидальных каналов, которые образованы кольцами, состоящими из десяти Т-атомов (10-членные кольца) [233, 234]. Диаметр каналов составляет 4,5–4,7 Å, диаметр полости, образованной пересечением каналов, – 6,4 Å [229].

MFI (ZSM-5)

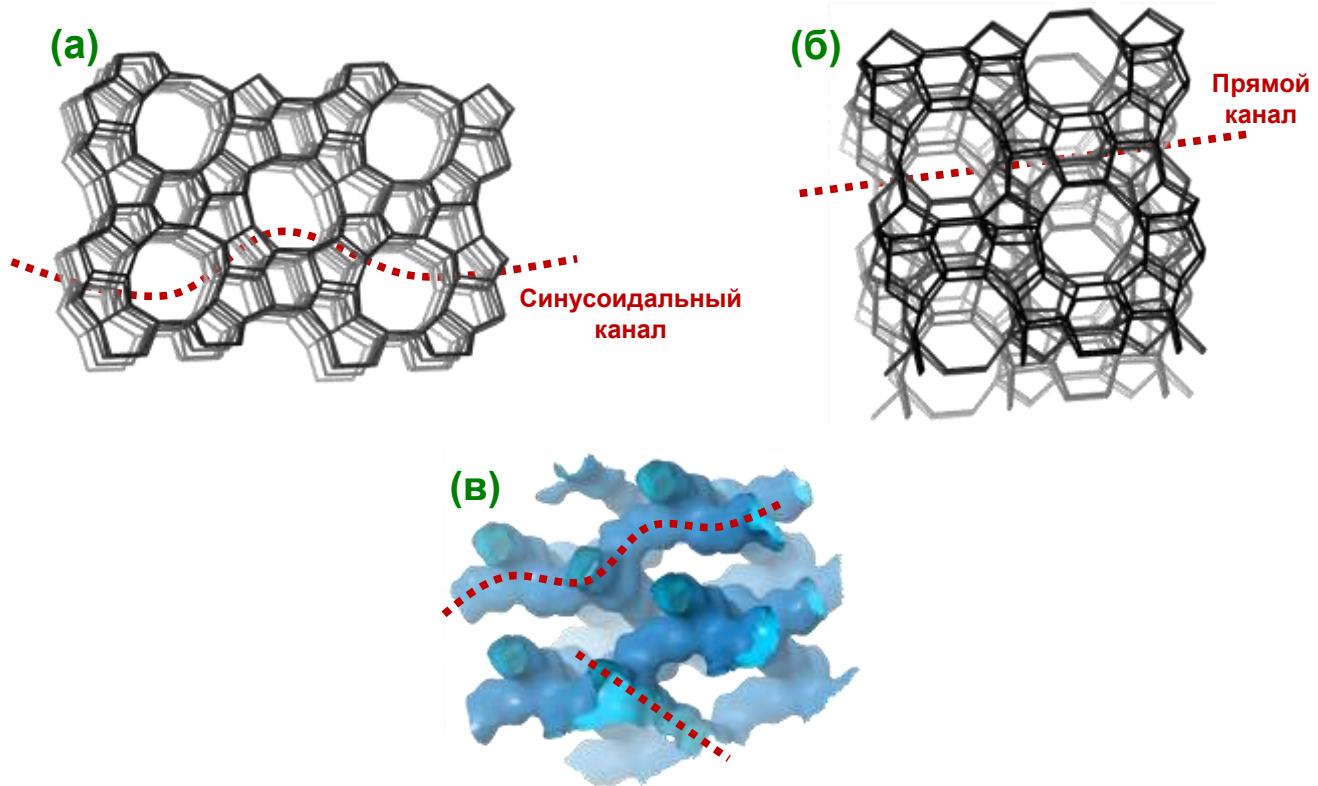


Рисунок 6 – Схематическое изображение каркаса цеолита типа MFI: вид вдоль прямого (а) и синусоидального каналов (б), структура каналов цеолита типа MFI (в); изображения взяты из базы цеолитных структур [229]

Таблица 1 – Параметры образцов цеолита ZSM-5

Образец	Параметр				
	Si/Al ^а	Si/Al ^б	Al ^{окт} / % ^в	БКЦ / $\mu\text{моль} \times \text{г}^{-1}$ ^г	Ячейка ^д
MFI-1	13	12	6,0	1290	$ \text{H}_{7,4}[\text{Al}_{7,4}\text{Si}_{88,6}\text{O}_{192}]$
MFI-2	17	17	4,0	940	$ \text{H}_{5,4}[\text{Al}_{5,4}\text{Si}_{90,6}\text{O}_{192}]$
MFI-3	40	36	0,3	460	$ \text{H}_{2,6}[\text{Al}_{2,6}\text{Si}_{93,4}\text{O}_{192}]$
MFI-4	11,5	15	13	1100	$ \text{H}_{6,3}[\text{Al}_{6,3}\text{Si}_{89,7}\text{O}_{192}]$

^а Заявленное в паспорте образца; ^б определено из спектров ^{29}Si ЯМР ВМУ; ^в содержание внекаркасных атомов Al, определяемое из спектров ^{27}Al ЯМР ВМУ; ^г концентрация групп Si–O(H)–Al по данным ^1H ЯМР ВМУ; ^д состав элементарной ячейки, рассчитанный в соответствии с концентрацией БКЦ.

В работе использовались четыре образца цеолита ZSM-5. Образец MFI-1 ($\text{Si}/\text{Al} = 13$) предоставлен фирмой Tricat Zeolites. Образец MFI-2 ($\text{Si}/\text{Al} = 17$) – цеолит из партии ИК-17, произведенной на Новосибирском заводе химконцентратов. Образцы MFI-3 ($\text{Si}/\text{Al} = 40$) и MFI-4

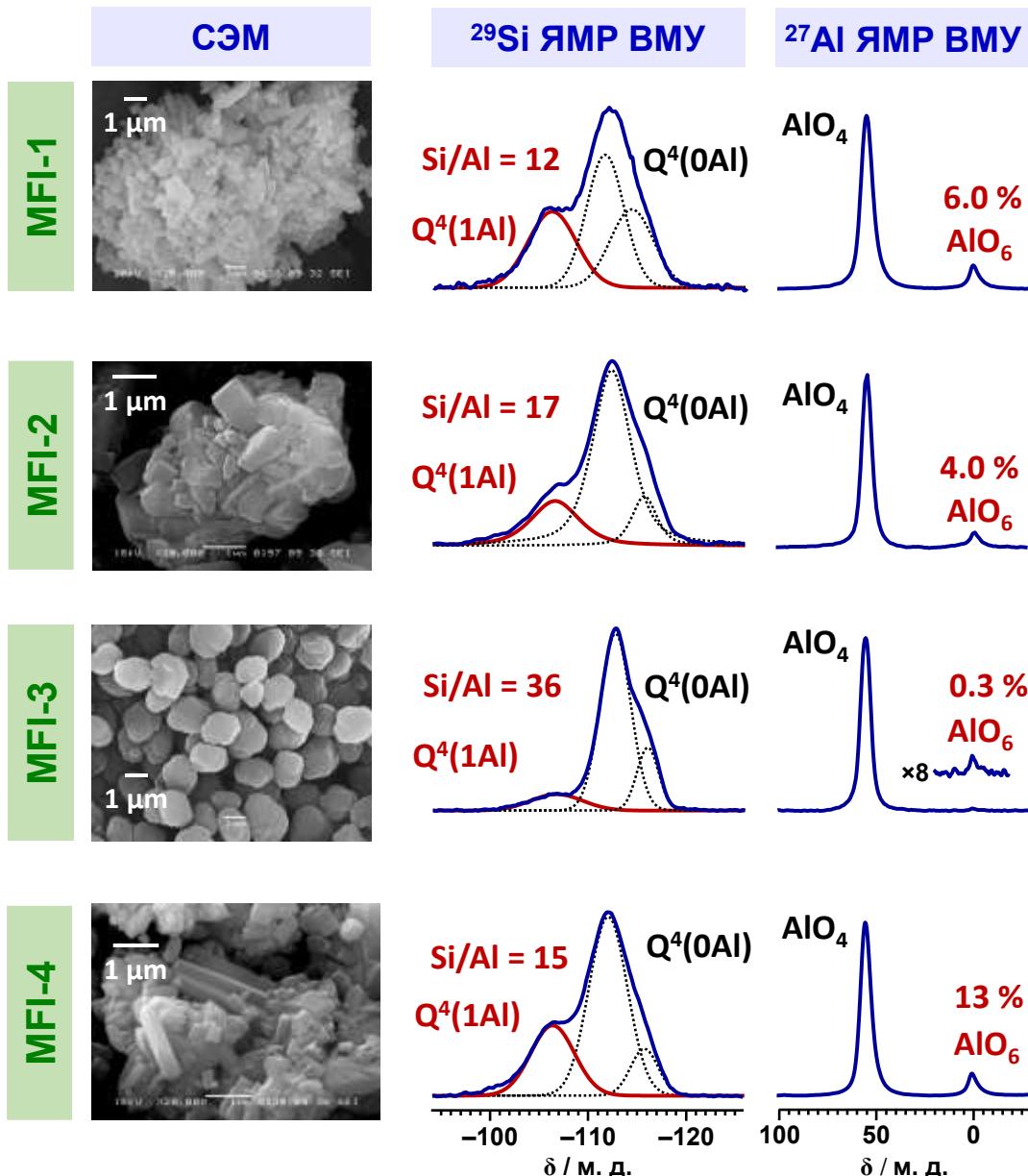


Рисунок 7 – Охарактеризование образцов MFI-1, MFI-2, MFI-3 и MFI-4 цеолита ZSM-5: снимки СЭМ, спектры ^{29}Si и ^{27}Al ЯМР ВМУ; в спектрах ^{29}Si ЯМР ВМУ наблюдаются сигналы от структурных фрагментов $\text{Si}(\text{OSi})_4$, $\text{Q}^4(0\text{Al})$, и $\text{Si}(\text{OSi})_3(\text{OAl})$, $\text{Q}^4(1\text{Al})$, интегральные интенсивности которых дают отношение Si/Al , согласно уравнению V.6 из работы [235]; в спектрах ^{27}Al ЯМР ВМУ наблюдаются сигналы от атомов алюминия с тетраэдрическим (54 м. д.) и октаэдрическим (0 м. д.) окружением, учет интегральных интенсивностей сигналов дает относительные концентрации данных частиц

($\text{Si}/\text{Al} = 11,5$) предоставлены фирмой Zeolyst Corp., продаются под марками CBV-8014 и CBV-2314, соответственно. Перед использованием образцы цеолитов прокаливали при 773 К в течение 2 ч на воздухе. Методом ИСП-ОЭС показано наличие примесей натрия и железа на уровне 0,002 и 0,004 масс. %, соответственно, для образцов MFI-1 и MFI-3; 0,05 и 0,09 масс. %, соответственно, для образца MFI-2 и 0,04 и 0,02 масс. %, соответственно, для образца MFI-4. Размер и форма кристаллов цеолитов, а также их агломератов, изучены методом СЭМ. Образцы MFI-1, MFI-2 и MFI-4 имеют кристаллы в форме гексагональных призм размером 0,5–2,5 μm , которые образуют агломераты. Кристаллы в образце MFI-3 имеют округлую форму и размер порядка 1–2 μm , при этом агломератов не образуют. Образцы также изучили методами ЯМР ВМУ на ядрах ^1H , ^{27}Al и ^{29}Si для определения концентрации БКЦ, количества внекаркасных атомов алюминия и соотношения Si/Al. Рисунок 7 и Таблица 1 содержат полученные данные.

В работе изучались образцы цеолита бета (структурный тип BEA). Данный цеолит имеет дефектную структуру [236, 237], которая является результатом срастания двух полиморфных модификаций, А и В (Рисунок 8). Полиморфы цеолита бета имеют трехмерную систему

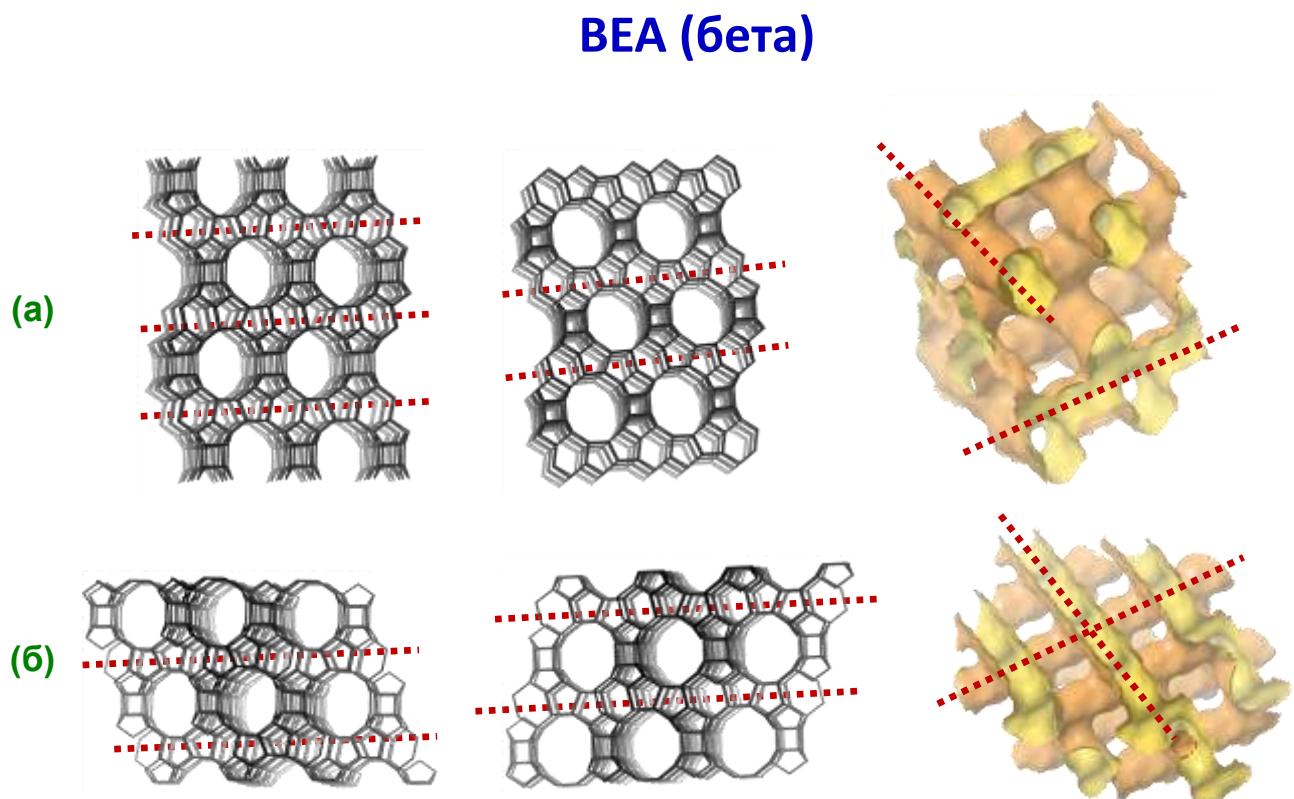


Рисунок 8 – Схематическое изображение каркаса и структура каналов цеолита типа BEA: полиморфная модификация А (а) и полиморфная модификация В (б); изображения взяты из базы цеолитных структур [229]

взаимопересекающихся прямых каналов, которые состоят из 12-членных колец. Диаметр каналов составляет 5,9 Å, а диаметр полости, образованной пересечением каналов, – 6,6–6,8 Å [229].

В работе использовались три образца цеолита бета. Образцы были синтезированы Токтаревым А. В. (ИК СО РАН) согласно методике, опубликованной в [238]. Синтез осуществлялся в гидротермальных условиях (6 дней при 423 К) с использованием гидроксида тетраэтиламмония (TEA-OH, (30 масс. %, Aldrich Chemical Company Inc) в качестве темплаты, алюмината натрия ($\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot3\text{H}_2\text{O}$, Fisher Scientific Co) и коллоидного раствора оксида кремния (28,9 масс. % SiO_2 , Alfa Aesar) в качестве источников Al и Si. После завершения процесса кристаллизации образцы фильтровали, промывали дистиллированной водой и подвергали обмену с водным раствором NaCl (0,4 М) при 343 К в течение 16 ч. Полученные образцы цеолита Na-BEA далее фильтровались, промывались дистиллированной водой, высушивались при 373 К несколько часов и прокаливались при 823 К в течение 6 часов. H-форму цеолита (H-BEA) получали обменом образца Na-BEA с водным раствором NH_4NO_3 (0,2 М) при 343 К в течение 2 ч. Обмен повторяли дважды с последующей сушкой и прокаливанием образца. В результате синтезировали три образца: BEA-1 ($\text{Si}/\text{Al} = 23$), BEA-2 ($\text{Si}/\text{Al} = 19$), BEA-3 ($\text{Si}/\text{Al} = 20$). Методом ИСП-ОЭС определено содержание примесей натрия в образцах на уровне 0,004 масс. %, а примесей железа не обнаружено. Снимки ПЭМ образцов BEA-1, BEA-2 и BEA-3 показывают кристаллы округлой формы размером порядка 0,5–1,0 μm. Образцы также изучены методами ЯМР ВМУ на ядрах ^1H , ^{27}Al и ^{29}Si для определения концентрации БКЦ, количества внекаркасных атомов алюминия и соотношения Si/Al . Рисунок 9 и Таблица 2 содержат полученные данные.

Таблица 2 – Параметры образцов цеолита бета

Образец	Параметр				
	Si/Al ^а	Si/Al ^б	$\text{Al}^{\text{окт}} / \%$ ^в	БКЦ / $\mu\text{моль}\times\text{г}^{-1}$ ^г	Ячейка ^д
BEA-1	23	22	0	690	$ \text{H}_{2,7}[\text{Al}_{2,7}\text{Si}_{61,3}\text{O}_{128}]$
BEA-2	19	21	6	750	$ \text{H}_{2,9}[\text{Al}_{2,9}\text{Si}_{61,1}\text{O}_{128}]$
BEA-3	20	23	3	750	$ \text{H}_{2,9}[\text{Al}_{2,9}\text{Si}_{61,1}\text{O}_{128}]$

^а Рассчитано по данным ИСП-ОЭС; ^б определено из спектров ^{29}Si ЯМР ВМУ; ^в содержание внекаркасных атомов Al, определяемое из спектров ^{27}Al ЯМР ВМУ; ^г концентрация групп $\text{Si}-\text{O}(\text{H})-\text{Al}$ по данным ^1H ЯМР ВМУ; ^д состав элементарной ячейки, рассчитанный в соответствии с концентрацией БКЦ.

Полученные образцы цеолитов ZSM-5 и бета использовались для модификации различными металлами (медь, цинк, серебро, индий). Металлы вводились либо в форме катионов, например, Zn^{2+} или Ag^+ , либо в форме оксо-кластеров, например, $[Cu_3(\mu-O)_3]^{2+}$. Важно подчеркнуть, что методологическим подходом, предложенным в данной работе, являлось использование цеолитов, селективно модифицированных только одним типом металловодержащих частиц. Для введения металловодержащих центров применялись методы, уже описанные в литературе, а в некоторых случаях были разработаны и применены оригинальные методики, что подробно описано в следующем разделе.

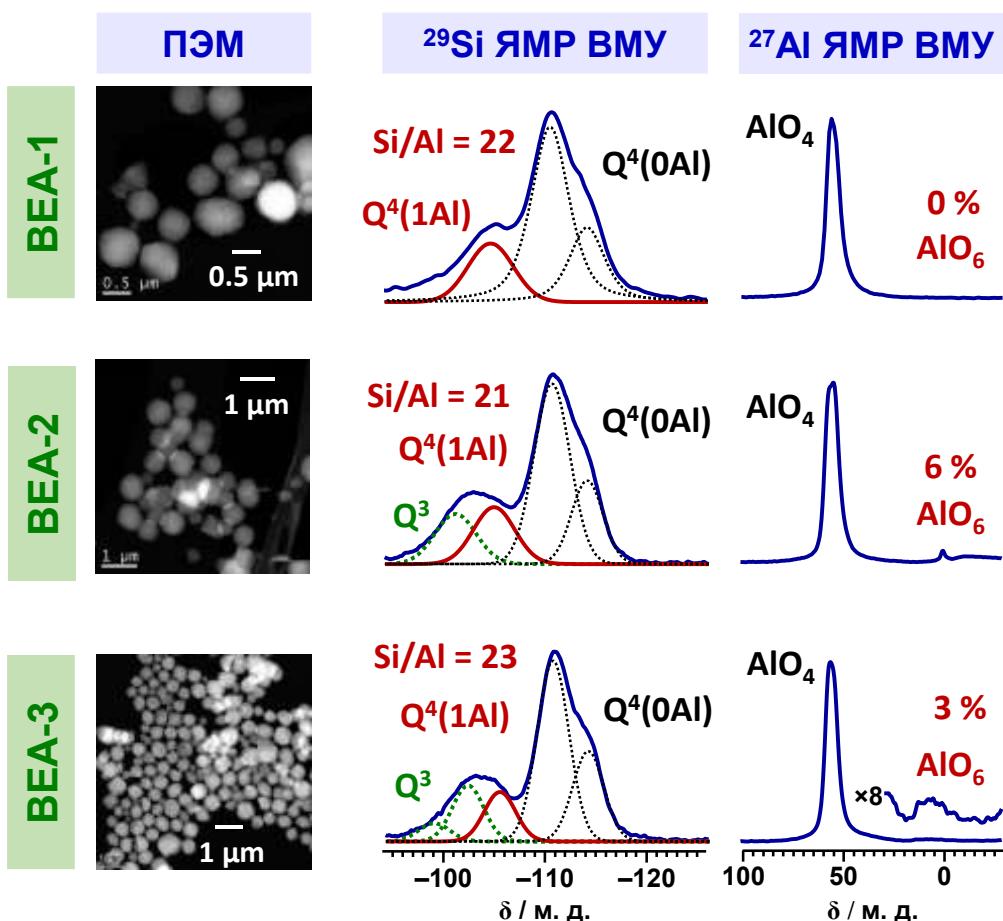


Рисунок 9 – Охарактеризование образцов BEA-1, BEA-2 и BEA-3 цеолита бета: снимки ПЭМ, спектры ^{29}Si и ^{27}Al ЯМР ВМУ; в спектрах ^{29}Si ЯМР ВМУ наблюдаются сигналы от структурных фрагментов $\text{Si}(\text{OSi})_4$, $\text{Q}^4(0\text{Al})$, $\text{Si}(\text{OSi})_3(\text{OAl})$, $\text{Q}^4(1\text{Al})$ и $\text{Si}(\text{OSi})_3(\text{OH})$, Q^3 , интегральные интенсивности которых дают отношение Si/Al согласно уравнению V.6 из работы [235]; в спектрах ^{27}Al ЯМР ВМУ наблюдаются сигналы от атомов алюминия с тетраэдрическим (54 м. д.) и октаэдрическим (0 м. д.) окружением, учет интегральных интенсивностей сигналов дает относительные концентрации данных частиц

1.2 Модификация цеолитов металлоксодержащими частицами

Ионный обмен и пропитка по влагоемкости являются традиционными и широко используемыми методами модификации цеолитов металлоксодержащими центрами или частицами [2, 4, 121, 126, 239-241]. Применяются также другие методы: механическое смешение цеолитов с солями и оксидами металлов [242, 243], нанесение паров металлоганических или неорганических летучих соединений [241, 244-248]. Способ введения металлоксодержащих частиц определяет их состав и строение [241]. В результате применения различных методов модификации в цеолитах могут присутствовать ионные центры M^{n+} или $M(OH)_x^{(n-x)+}$, которые локализуются в катионаобменных позициях цеолитного каркаса ($Si-O^-Al$), оксидоподобные частицы (M_xO_y) или оксо-кластеры ($[M_xO_y]^{m+}$).

Кратко опишем основные стадии традиционных методов модификации цеолитов. Стадии ионного обмена: суспензирование порошка цеолита в течение нескольких часов в растворе соли металла (объем раствора при этом существенно больше объема пор цеолита), фильтрация цеолита, промывка, сушка при 373–423 К и прокаливание при 673–773 К. В результате в цеолит преимущественно вводятся ионные центры M^{n+} или $M(OH)_x^{(n-x)+}$, причем их количество ограничено числом катионаобменных позиций (БКЦ). В случае использования метода пропитки по влагоемкости поры цеолита насыщаются раствором соли металла, объем которого равен объему пор, после чего образец высушивают и прокаливают. Такой способ приводит к образованию не только ионных центров, но и оксидных частиц внутри каналов цеолита и на его внешней поверхности. Как правило, использование традиционных методов приводит к смеси различных типов частиц в цеолитах [121, 134, 249], а для селективного введения одного из них требуется применение специфических методик, о чём речь пойдет ниже.

Наличие в цеолите металлоксодержащих частиц разной природы и состава существенно усложняет изучение механизмов превращения углеводородов на цеолитных катализаторах, поскольку делает невозможным однозначные выводы об активности и роли разных типов центров в наблюдаемых превращениях. Для достижения задач, поставленных в данной работе, требовалось использовать методы селективного введения в цеолиты металлоксодержащих частиц определенного состава и строения. В диссертационной работе предложен и осуществлен методологический подход по использованию образцов цеолитов, которые селективно модифицировались только одним типом металлоксодержащих частиц. При этом природа и состав вводимых центров контролировались с использованием набора спектроскопических методов. В дальнейшем такие образцы использовались для изучения механизмов превращения легких алканов и алkenov. Далее следует описание методов, использованных для модификации

цеолитов частицами меди, цинка, серебра или индия, а также данные о составе и строении введённых частиц.

1.2.1 Ионы Cu²⁺ и оксо-кластеры [Cu₃(μ-O)₃]²⁺

Для введения частиц меди использовался образец MFI-2 цеолита ZSM-5. На его основе получены два образца Си-модифицированного цеолита. Один из образцов содержит преимущественно ионы Cu²⁺ (далее обозначен как Cu²⁺/H-ZSM-5), а второй – оксо-кластеры [Cu₃(μ-O)₃]²⁺ (CuO/H-ZSM-5). Образцы были синтезированы к.х.н. С. А. Яшник (ИК СО РАН) согласно оригинальной методике [250-253]. Катионы меди(II) вводились в цеолит методом ионного обмена Н-формы цеолита с водным 0,04 М раствором ацетата меди(II) (рН 5,5, масс. отношение раствор/цеолит равнялось 10) в течение 48 ч при перемешивании и комнатной температуре. После образец отфильтровали, сушили 2 ч при 393 К и прокаливали 4 ч на воздухе при 773 К. Для формирования медных оксо-кластеров образец цеолита после процедуры ионного обмена и сушки обрабатывали водным раствором NH₃. При этом объем использованного раствора NH₃ соответствовал влагоёмкости цеолита, а концентрация раствора выбиралась исходя из мольного отношения NH₄OH/Cu²⁺, равного 6. После процедуры старения при комнатной температуре образец сушили 2 ч при 393 К и прокаливали 4 ч при 773 К. Содержание меди в образцах определили методом ИСП-ОЭС, а концентрация остаточных БКЦ определялась методом ¹H ЯМР ВМУ с использованием внутреннего стандарта, бензола (Таблица 3).

Для охарактеризования частиц меди образцы Cu²⁺/H-ZSM-5 и CuO/H-ZSM-5 активировали в условиях динамического вакуума при 673 К и остаточном давлении < 10⁻² Па в течение 16–24 часов. В некоторых случаях после активации образцы обрабатывали O₂ (500 мбар, 673 К, 2 ч) с последующей откачкой при 423 К в течение 2 ч. Результаты изучения состояния меди в образцах

Таблица 3 – Параметры образцов медьсодержащего цеолита ZSM-5

Образец	Параметр		
	Cu / масс.	БКЦ / μмоль×г ⁻¹ ^б	Ячейка ^в
% ^а			
H-ZSM-5 (MFI-2)	–	940	[H _{5,4}][Al _{5,4} Si _{90,6} O ₁₉₂]
Cu ²⁺ /H-ZSM-5	1,38	485	[Cu ²⁺ _{1,2} [Cu ₃ O ₃] ²⁺ _{0,1} H _{2,8}][Al _{5,4} Si _{90,6} O ₁₉₂]
CuO/H-ZSM-5	1,45	760	[[Cu ₃ O ₃] ²⁺ _{0,5} H _{4,4}][Al _{5,4} Si _{90,6} O ₁₉₂]]

^а Данные ИСП-ОЭС; ^б концентрация групп Si–O(H)–Al по данным ¹H ЯМР ВМУ; ^в состав элементарной ячейки, рассчитанный в соответствии с концентрацией БКЦ.

кратко описаны ниже и подробно обсуждаются в работах [219-221, 253, 254].

Согласно данным метода EXAFS (получены к.х.н. В. В. Кривенцовым, ИК СО РАН), на кривых радиального распределения, полученных для образцов цеолита $\text{Cu}^{2+}/\text{H-ZSM-5}$ (Рисунок 10а), присутствуют один пик, соответствующий пути рассеяния $\text{Cu}-\text{O}$ и имеющий параметры $R_{\text{Cu}-\text{O}} = 1,95-1,95 \text{ \AA}$ и КЧ = 4,1–4,5. Аналогичные спектральные параметры наблюдались ранее для ионов Cu^{2+} в цеолитах MOR и ZSM-5 [255, 256]. Для образцов цеолита $\text{CuO}/\text{H-ZSM-5}$ в спектрах EXAFS (Рисунок 10а) имеются три пика на кривых радиального распределения, соответствующие путям рассеяния $\text{Cu}-\text{O}$ и $\text{Cu}-\text{Cu}$, с параметрами: $R_{\text{Cu}-\text{O}} = 1,94-1,95 \text{ \AA}$,

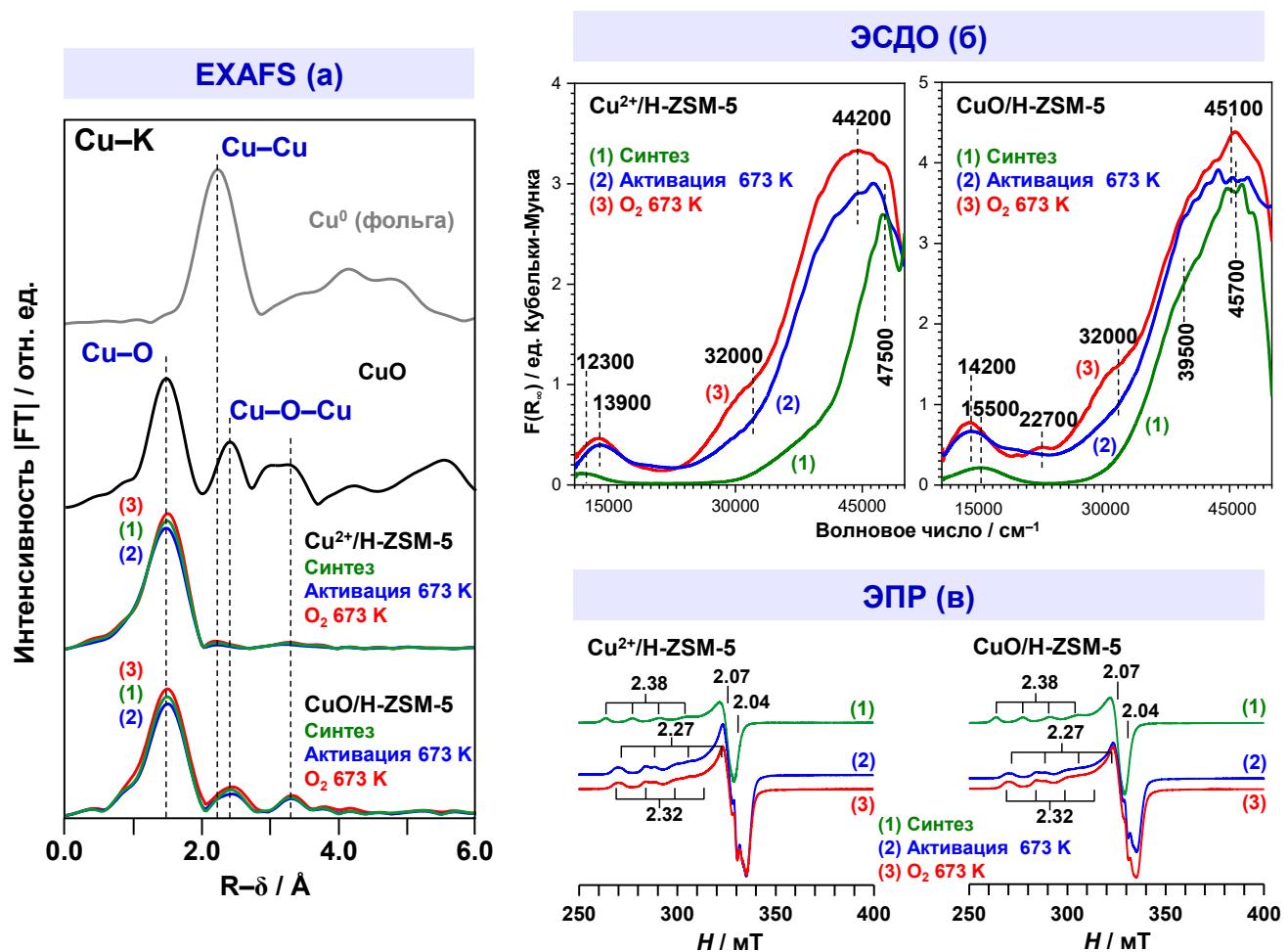


Рисунок 10 – Охарактеризование образцов медьсодержащего цеолита ZSM-5, $\text{Cu}^{2+}/\text{H-ZSM-5}$ и $\text{CuO}/\text{H-ZSM-5}$: кривые радиального распределения, описывающие локальное окружение меди в стандартных образцах медной фольги и CuO , а также в образцах цеолита (а); спектры ЭСДО образцов (б); спектры ЭПР образцов (в); спектры записывались для образцов после синтеза (зеленый, 1), последующей активации в вакууме (синий, 2) и после кислородной обработки активированных образцов (красный, 3)

$K\chi = 3,6\text{--}4,2$; $R_{Cu-Cu} = 2,86\text{--}2,98 \text{ \AA}$, $K\chi = 1,8\text{--}2,5$ и $R_{Cu-Cu} = 3,57\text{--}3,63 \text{ \AA}$, $K\chi = 1,0\text{--}1,6$, что свидетельствует об образовании оксо-кластеров $[Cu_3(\mu-O)_3]^{2+}$ [112, 257].

Согласно данным метода ЭСДО (получены к.х.н. С. А. Яшник, ИК СО РАН), синтезированные образцы $Cu^{2+}/H\text{-ZSM-5}$ и $CuO/H\text{-ZSM-5}$ (Рисунок 10б) содержат акватированные ионы $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ и агломераты $[Cu_m(OH)_n]^{2m-n}$, $[Cu(NH_3)_k]^{2+}$, соответственно. Об этом свидетельствуют полосы d-d перехода Cu^{2+} на 12300 cm^{-1} и ППЗ лиганд-металл $O^{2-}-Cu^{2+}$ на 47500 cm^{-1} в спектре для образца $Cu^{2+}/H\text{-ZSM-5}$ [258]. Спектр образца $CuO/H\text{-ZSM-5}$ при этом демонстрирует полосу d-d перехода Cu^{2+} на 15500 cm^{-1} и ППЗ лиганд-металл на 39500 и 45700 cm^{-1} [252, 259]. Активация под вакуумом и обработка в кислородной атмосфере цеолита $Cu^{2+}/H\text{-ZSM-5}$ приводит к удалению воды из координационной сферы катионов меди(II) и их закреплению на центрах $Si-O^-Al$ каркаса цеолита, что видно по усилению и уширению спектральных полос, которые теперь наблюдаются на 13900 и 44200 cm^{-1} [251, 255, 260]. В активированном и окисленном образце $CuO/H\text{-ZSM-5}$ происходит удаление OH - и NH_3 -лигандов и формирование оксо-кластеров $[Cu_3(\mu-O)_3]^{2+}$, которые характеризуются полосами на 14200 , 32000 и 45100 cm^{-1} [112, 164, 252]. По данным ЭСДО в цеолите $Cu^{2+}/H\text{-ZSM-5}$ может присутствовать некоторое количество оксо-кластеров меди, а в $CuO/H\text{-ZSM-5}$ – мостиковых частиц $[Cu_2(\mu-O)]^{2+}$, наблюдавшихся по ППЗ лиганд-металл $O^{2-}-Cu^{2+}$ на 22700 cm^{-1} [160, 250, 255]. Данные метода 1H ЯМР ВМУ для концентрации БКЦ, оставшихся после замещения на медьсодержащие частицы, позволили оценить долю ионов Cu^{2+} и частиц $[Cu_3(\mu-O)_3]^{2+}$ в образцах (Таблица 3). Видно, что использованные методы введения меди в цеолит H-ZSM-5, действительно, приводят к селективному формированию либо ионов Cu^{2+} , либо оксо-кластеров $[Cu_3(\mu-O)_3]^{2+}$, а содержание других типов частиц пренебрежимо мало.

Спектры ЭПР цеолитов $Cu^{2+}/H\text{-ZSM-5}$ и $CuO/H\text{-ZSM-5}$ (получены к.х.н. И. Е. Сошниковым, ИК СО РАН) похожи (Рисунок 10в). Для синтезированных образцов наблюдаются сигналы с $g_{||} = 2.38$ и $g_{\perp} = 2.07$, что типично для гидратированных частиц Cu^{2+} [261, 262]. Активированные и обработанные кислородом образцы демонстрируют сигналы с $g_{||} = 2.27\text{--}2.32$ и $g_{\perp} = 2.04$, что согласуется с ранее опубликованными данными [252, 261, 263-266]. Такие параметры указывают на то, что состояние меди – центры Cu^{2+} в кислородном окружении с симметрией C_{4v} , C_{3v} , и D_{4h} [261, 267].

По данным метода ИСП-ОЭС в образце $Cu^{2+}/H\text{-ZSM-5}$ содержится 215 \muмоль/g меди (Таблица 3). Согласно данным 1H ЯМР ВМУ для остаточного количества БКЦ, концентрация ионов Cu^{2+} составляет 210 \muмоль/g (Таблица 3). В то же время метод ЭПР показывает число спинов, ассоциированных с центрами Cu^{2+} , равное 120 \muмоль/g . Подобное несовпадение количественных данных, полученных методом ЭПР и другими методами, наблюдалось ранее для

меди содержащих цеолитов, подвергнутых высокотемпературной активации в вакууме [105, 260, 261, 268-271]. Есть несколько интерпретаций такого несовпадения: образование антиферромагнитных пар ($S = 0$) в структурах типа $\text{Cu}^{2+}-\text{O}-\text{Cu}^{2+}$ [255], наличие кислородсодержащего лиганда у иона Cu^{2+} (например O^- , OH^-) [261, 271], понижение симметрии лигандного окружения ионов Cu^{2+} , что вызывает их быструю релаксацию [269, 270], слабые магнитные взаимодействия рядом расположенных ионов Cu^{2+} ($4-7 \text{ \AA}$) [105, 260, 270]. Возможное восстановление Cu^{2+} до Cu^+ , как фактора влияющего на результаты метода ЭПР, было исключено ранее в работах [260, 269, 270], что также подтверждается нашими результатами, поскольку спектры ЭПР образцов, записанные до и после кислородной обработки цеолита $\text{Cu}^{2+}/\text{H-ZSM-5}$, демонстрируют одинаковую интенсивность (Рисунок 10в). Количество оксо-кластеров $[\text{Cu}_3(\mu-\text{O})_3]^{2+}$ в данном образце мало, т. е. влияние антиферромагнитных пар тоже можно не принимать во внимание. Наличие лигандов у ионов Cu^{2+} не подтверждается данными метода ЭСДО (Рисунок 10б). В результате можно заключить, что в образце $\text{Cu}^{2+}/\text{H-ZSM-5}$ присутствуют два типа ионов Cu^{2+} , изолированные (расстояние между ионами $> 7 \text{ \AA}$) и парные ($4-7 \text{ \AA}$). Для второго типа центров считается, что расстояние между ними достаточно большое, кроме того, варьируется в зависимости от конкретного расположения ионов в каналах цеолита, и поэтому не наблюдается методом EXAFS [260]. Однако такие ионы способны слабо взаимодействовать друг с другом, что подтверждается данными о магнитной восприимчивости подобных образцов [270].

Таким образом, состояние меди содержащих частиц в активированных образцах цеолитов $\text{Cu}^{2+}/\text{H-ZSM-5}$ и $\text{CuO}/\text{H-ZSM-5}$ охарактеризовано методами EXAFS, ЭСДО, ЭПР и ^1H ЯМР ВМУ. Полученные данные согласуются друг с другом и соответствуют ранее опубликованным

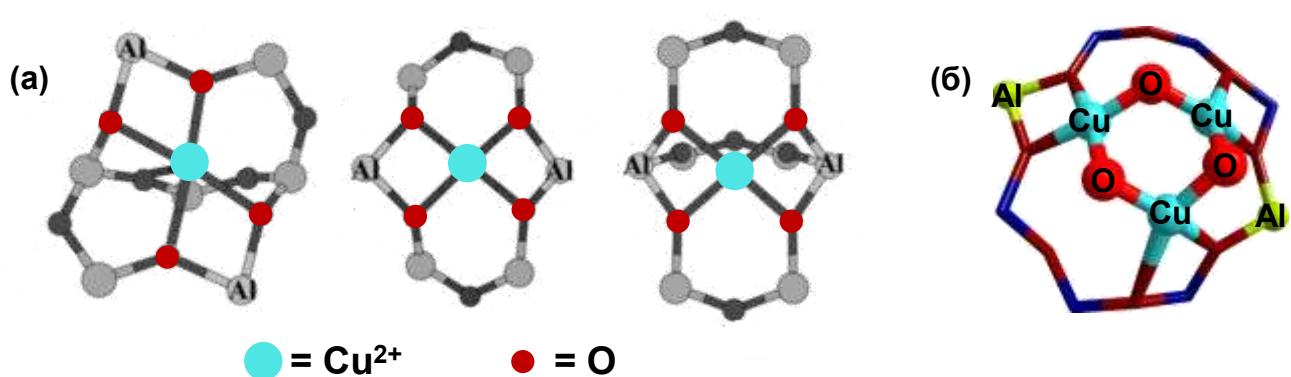


Рисунок 11 – Предполагаемое строение меди содержащих центров в цеолите ZSM-5, ионов Cu^{2+}
 (а) [261] и частиц $[\text{Cu}_3(\mu-\text{O})_3]^{2+}$ [112, 164] (б); структуры адаптированы из указанных работ с
 небольшими изменениями

результатам для аналогичных систем. Можно заключить, что основное состояние меди в цеолите Cu²⁺/H-ZSM-5 – это ионы Cu²⁺, координированные к различным центрам Si–O[−]–Al (Рисунок 11а), что описано в работе [261]. Такие ионы представляют собой либо изолированные, либо парные центры. Цеолит CuO/H-ZSM-5 характеризуется присутствием оксо-кластеров [Cu₃(μ-O)₃]²⁺, структура которых (Рисунок 11б) описана в работах [112, 164].

1.2.2 Ионы Zn²⁺ и оксо-кластеры ZnO

Метод селективного введения ионов Zn²⁺ в цеолиты [142, 244, 272] основан на реакции паров металлического цинка с БКЦ, которую можно описать уравнением ($Z^- = \text{Si} - \text{O}^- - \text{Al}$)



Используя этот метод, была приготовлена серия Zn²⁺-модифицированных образцов на основе цеолитов ZSM-5 (MFI-1 и MFI-3) и бета (BEA-1 и BEA-2). Для этого исходный цеолит активировали в условиях динамического вакуума при 673 К и остаточном давлении $< 10^{-2}$ Па в течение 16–24 часов. Далее в запаянной системе порошок цеолита смешивали с металлическим цинком и нагревали при 773 К в течение нескольких часов. Избыток металлического цинка, а также образовавшийся H₂ далее удалялись путём откачки образца при 773 К в вакууме. Степень обмена БКЦ на ионы Zn²⁺ варьировали путём изменения навески металлического цинка. Так, при атомарном отношении Zn/Al = 0,15 и 1,0 (из расчёта количества атомов Al в элементарной ячейке) для цеолита H-ZSM-5 достигается степень обмена БКЦ примерно в 20 и 60–65 %, соответственно. Полный обмен БКЦ (100 %) достигается при Zn/Al = 3,0 и выше. Для введения цинка в цеолит бета использовали Zn/Al = 0,5, что приводит к обмену примерно 30–40 % БКЦ. Степень обмена контролировали методом ¹H ЯМР ВМУ с использованием внутреннего стандарта (TMC), а содержание цинка в образцах – методом ИСП-ОЭС. Таблица 4 содержит параметры образцов.

Для селективного введения в цеолит оксо-кластеров ZnO А. В. Токтаревым (ИК СО РАН) разработана и реализована, совместно с к.х.н. С. С. Арзумановым (ИК СО РАН) и автором диссертации, оригинальная методика, которая опубликована в нашей работе [211]. Кратко приведем основные этапы данной методики, которая применялась нами для модификации цеолита бета. Сначала образец цеолита Na-BEA переводили в Li-форму посредством процедуры ионного обмена с водным раствором LiNO₃. Образец Li-BEA обрабатывали раствором триметилсилилхlorida в толуоле (10 масс. %). Далее полученный цеолит вакуумировали при 423 К в течение 10 ч. Следующий этап заключался в напуске паров диметилцинка (ДМЦ) на цеолит под вакуумом при комнатной температуре (295 К) в течение 30 мин с последующей откачкой образца в течение 20 мин. Источником паров являлся 1,0 М раствор диметицинка в гептане. После адсорбции ДМЦ на цеолит напускали пары воды в течение 2 ч при 423 К.

Процедуру адсорбции ДМЦ и напуска паров воды проводили три раза, после чего образец цеолита прокаливали в токе воздуха при 723 К в течение 6 ч. В результате такой процедуры ДМЦ, адсорбированный в порах цеолита, подвергается гидролизу парами воды, а отжиг продуктов гидролиза при высокой температуре приводит к формированию небольших ZnO-подобных частиц. Полученный цеолит ZnO/Li-BEA далее обменивали с водным раствором NH₃ и прокаливали при 823 К. В результате получали образец цеолита ZnO/H-BEA. Количество введённого цинка контролировали методом ИСП-ОЭС. Методом ¹H ЯМР ВМУ с использованием внутреннего стандарта (метан) показано, что описанный способ модифицирования цеолита не приводит к обмену БКЦ, концентрация которых остается такой же, как и в исходном цеолите H-BEA. Таблица 4 содержит параметры полученных образцов.

Состояние цинка в полученных образцах изучено набором методов (Рисунок 12). Методами ПЭМ и EXAFS исследовали образцы, которые не подвергали процедуре активации. Для охарактеризации частиц цинка методом РФЭС и измерения концентрации БКЦ методом

Таблица 4 – Параметры образцов цинкодержащих цеолитов ZSM-5 и бета

Образец	Параметр		
	Zn / масс. % ^a	БКЦ / $\mu\text{моль} \times \text{г}^{-1}$ ^b	Ячейка ^b
H-ZSM-5 (MFI-1)	–	1290	[H _{7,4} [Al _{7,4} Si _{88,6} O ₁₉₂]]
Zn ²⁺ /H-ZSM-5(1)	0,9	1010	[Zn ²⁺ _{0,8} H _{5,8} [Al _{7,4} Si _{88,6} O ₁₉₂]]
Zn ²⁺ /H-ZSM-5(2)	2,4	470	[Zn ²⁺ _{2,3} H _{2,8} [Al _{7,4} Si _{88,6} O ₁₉₂]]
Zn ²⁺ /ZSM-5	3,8	0	[Zn ²⁺ _{3,7} [Al _{7,4} Si _{88,6} O ₁₉₂]]
H-ZSM-5 (MFI-3)	–	450	[H _{2,6} [Al _{2,6} Si _{93,4} O ₁₉₂]]
Zn ²⁺ /H-ZSM-5	0,9	175	[Zn ²⁺ _{0,8} H _{1,0} [Al _{2,6} Si _{93,4} O ₁₉₂]]
H-BEA (BEA-1)	–	690	[H _{2,7} [Al _{2,7} Si _{61,3} O ₁₂₈]]
Zn ²⁺ /H-BEA	0,8	430	[Zn ²⁺ _{0,5} H _{1,7} [Al _{2,7} Si _{61,3} O ₁₂₈]]
ZnO/H-BEA	0,8	680	[(ZnO) _{0,7} H _{2,7} [Al _{2,7} Si _{61,3} O ₁₂₈]]
H-BEA (BEA-2)	–	750	[H _{2,9} [Al _{2,9} Si _{61,1} O ₁₂₈]]
Zn ²⁺ /H-BEA	0,8	530	[Zn ²⁺ _{0,4} H _{2,1} [Al _{2,9} Si _{61,1} O ₁₂₈]]
ZnO/H-BEA	0,9	740	[(ZnO) _{0,6} H _{2,9} [Al _{2,9} Si _{61,1} O ₁₂₈]]

^a Данные ИСП-ОЭС; ^b концентрация групп Si–O(H)–Al по данным ¹H ЯМР ВМУ; ^b состав элементарной ячейки, рассчитанный в соответствии с концентрацией БКЦ.

¹H ЯМР ВМУ образцы цеолитов активировали в условиях динамического вакуума при 673 К и остаточном давлении $< 10^{-2}$ Па в течение 16–24 часов. Разберём основные результаты на примере серии образцов BEA-1. Снимки ПЭМ (получены к.х.н. В. И. Зайковским, ИК СО РАН) показывают отсутствие в образцах частиц, отличных от кристаллов цеолита по плотности (Рисунок 12а). Это означает, что использованные методы введения цинка не приводят к образованию частиц ZnO на внешней поверхности кристаллов цеолита или отдельной фазы ZnO. Метод ЭРС демонстрирует равномерное распределение цинка по внутреннему объему кристаллов цеолита и отсутствие агломератов, содержащих атомы цинка. Согласно данным метода EXAFS (получены к.х.н. В. В. Кривенцовым, ИК СО РАН), в образцах цеолита отсутствуют возможные примеси металлического цинка или крупных частиц ZnO (Рисунок 12б). На кривой радиального распределения, полученной для образца Zn²⁺/H-BEA, присутствуют один пик, соответствующий пути рассеяния Zn–O, с параметрами $R_{Zn-O} = 1,96\text{--}2,02 \text{ \AA}$ и КЧ = 3,8, что говорит о присутствии в образце ионов Zn²⁺. Для образца ZnO/H-BEA в спектрах EXAFS

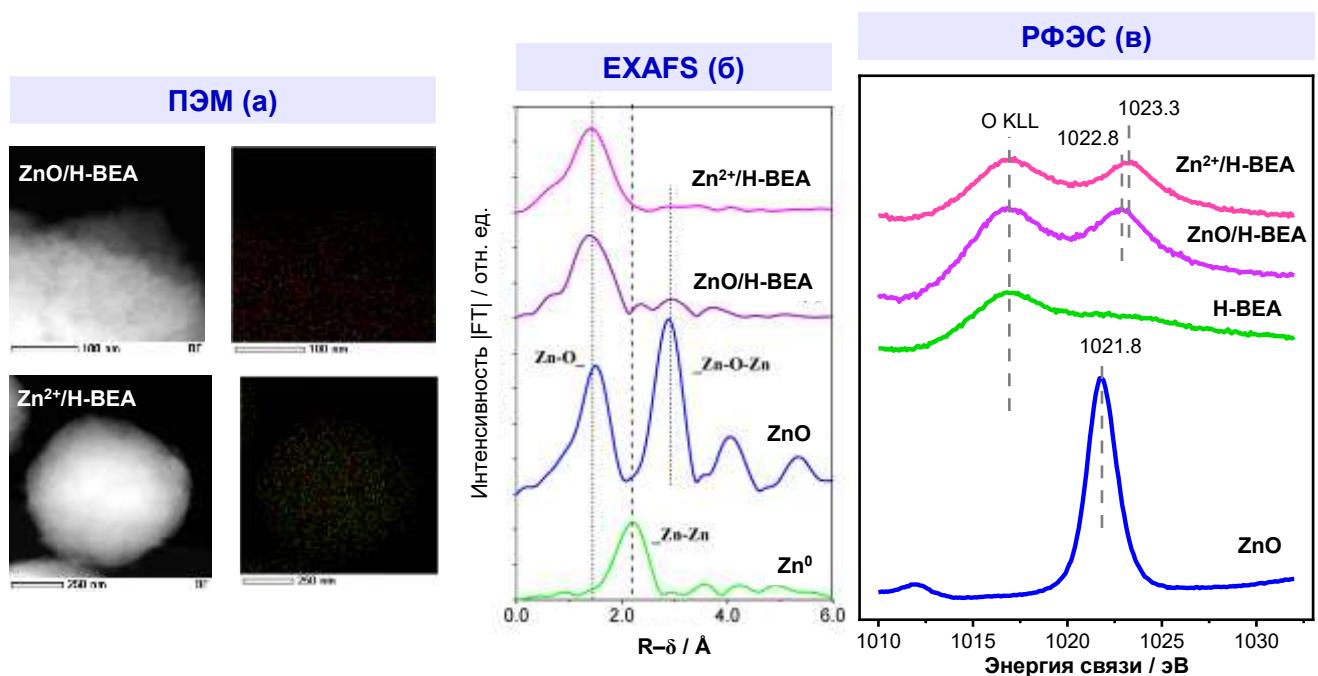


Рисунок 12 – Охарактеризование образцов цинксодержащего цеолита бета, Zn²⁺/H-BEA и ZnO/H-BEA (серия BEA-1): снимки ПЭМ, Zn K α (зеленый) и Al K α (красный) элементное картирование методом ЭРС (а); кривые радиального распределения, описывающие локальное окружение цинка в образцах цеолитов, а также стандартных образцов ZnO и цинковой фольги (б); основные спектры Zn 2p_{3/2} для цинксодержащих цеолитов и исходного цеолита H-BEA, стандарта ZnO (в)

наблюдаются два пика на кривых радиального распределения, соответствующие путям рассеяния Zn–O и Zn–Zn [273], с параметрами: $R_{\text{Zn–O}} = 1,97\text{--}2,03 \text{ \AA}$, КЧ = 3,7; $R_{\text{Zn–Zn}} = 3,22 \text{ \AA}$, КЧ = 1,1–1,5. Похожие спектральные параметры наблюдались ранее для цеолита ZnO/ZSM-5 [274]. Таким образом, можно заключить, что частицы цинка, введённые в образец ZnO/H-BEA, представляют собой небольшие оксо-кластеры состава $(\text{ZnO})_n$ ($n = 2\text{--}5$) [275, 276], расположенные внутри каналов цеолита бета. Метод РФЭС (данные получены к.х.н. И. П. Просвириным, ИК СО РАН) показывает, что сигналы $\text{Zn } 2p_{3/2}$ в спектрах образцов $\text{Zn}^{2+}/\text{H-BEA}$ и $\text{ZnO}/\text{H-BEA}$ сдвинуты в область больших энергий связи относительно ZnO (Рисунок 12в). Положение сигнала на 1023,3 эВ для образца $\text{Zn}^{2+}/\text{H-BEA}$ свидетельствует в пользу наличия ионов Zn^{2+} , локализованных на центрах $\text{Si–O}^–\text{Al}$ [277]. Положение сигнала на 1022,8 эВ для образца $\text{ZnO}/\text{H-BEA}$ говорит об образовании оксо-кластеров $(\text{ZnO})_n$ [277–279].

Таким образом, состояние цинксодержащих частиц в образцах $\text{Zn}^{2+}/\text{H-BEA}$ и $\text{ZnO}/\text{H-BEA}$ охарактеризовано методами ПЭМ, EXAFS, РФЭС и ^1H ЯМР ВМУ. Полученные данные согласуются друг с другом и соответствуют ранее опубликованным результатам для аналогичных систем. Можно заключить, что основное состояние цинка в цеолите $\text{Zn}^{2+}/\text{H-BEA}$ – это ионы Zn^{2+} , координированные к различным центрам $\text{Si–O}^–\text{Al}$ (Рисунок 13а) [144, 280, 281]. Образец цеолита $\text{ZnO}/\text{H-BEA}$ содержит во внутреннем пространстве микропор оксо-кластеры $(\text{ZnO})_n$ ($n = 2\text{--}5$) (Рисунок 13б), структура которых описана в работах [275, 276]. Результаты изучения состояния цинка в образцах цеолитов опубликованы и подробно обсуждаются в работах [210, 211].

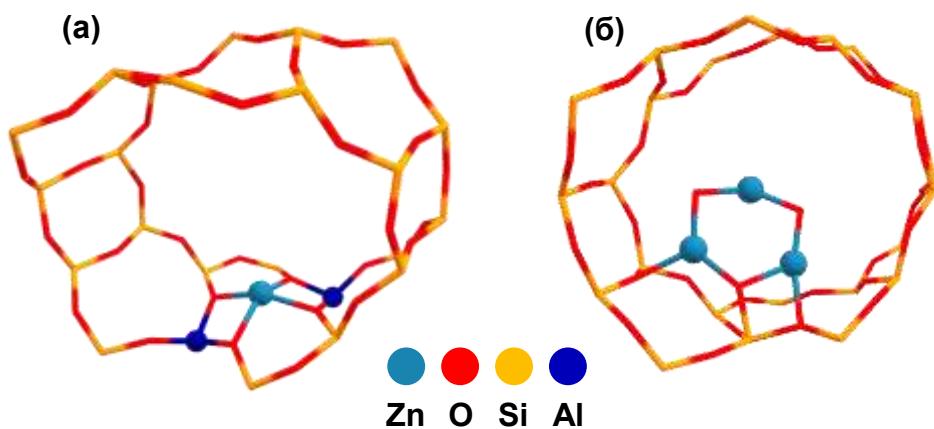


Рисунок 13 – Предполагаемое строение цинксодержащих центров в цеолите бета, ионов Zn^{2+} (а) и частиц $(\text{ZnO})_3$ (б) [214]; структуры адаптированы из указанной работы с небольшими изменениями

1.2.3 Ионы Ag^+

Для модификации серебром выбрали образец MFI-1 цеолита ZSM-5. Для введения серебра использовали метод ионного обмена с 0,15 М водным раствором AgNO_3 . Обмен проводили в течение 15 ч при 298 К в темноте, с последующей сушкой (393 К, 14 ч) и прокаливанием в токе воздуха (673 К, 4 ч). А. В. Токтаревым (ИК СО РАН) были получены два образца цеолита Ag/H-ZSM-5, которые содержали разное количество серебра, 8,2 и 6,9 масс. % (Таблица 5). Для охарактеризования частиц серебра методом РФЭС и измерения концентрации БКЦ методом ^1H ЯМР ВМУ образцы цеолитов активировали в условиях динамического вакуума при 673 К и остаточном давлении $< 10^{-2}$ Па в течение 16–24 часов.

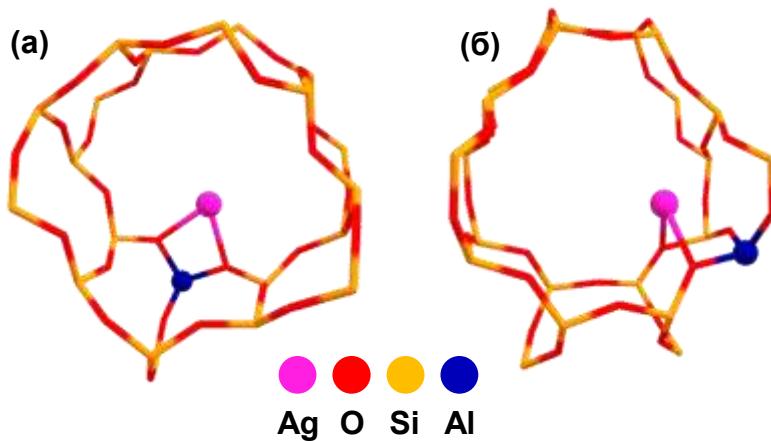


Рисунок 14 – Предполагаемое строение серебросодержащих центров в цеолите ZSM-5: ионов Ag^+ , локализованных в прямом (а) и синусоидальном (б) каналах [222, 282, 283]; структуры адаптированы из указанных работ с небольшими изменениями

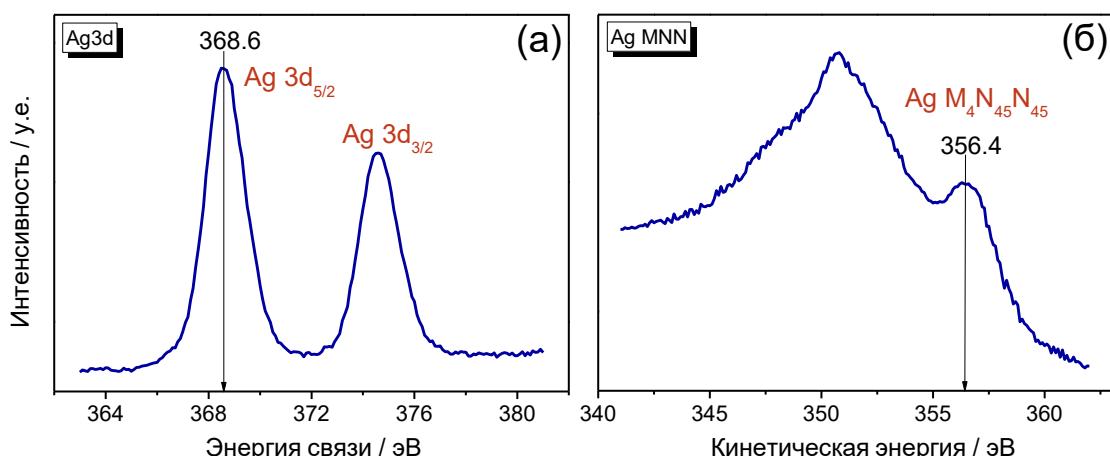


Рисунок 15 – Остовный спектр $\text{Ag} 3d$ (а) и Оже-спектр Ag MNN (б) цеолита Ag/H-ZSM-5(2)

Согласно литературным данным [282-287] основное состояние серебра, введённого в цеолит ZSM-5 методом ионного обмена, – ионы Ag^+ . Установлено [282, 283], что ионы Ag^+ стабилизируются на катионообменных позициях каркаса цеолита, центрах $\text{Si}-\text{O}^--\text{Al}$, и располагаются симметрично относительно двух атомов кислорода тетраэдра $[\text{AlO}_4]^-$ (Рисунок 14), при этом по данным метода EXAFS расстояние $\text{Ag}-\text{O}$ ($R_{\text{Ag}-\text{O}}$) составляет $2,30 \pm 0,03 \text{ \AA}$, а КЧ = $2,5 \pm 0,4$. При относительно высоком содержании серебра (10–15 масс. %) обнаружено также образование частиц металлического серебра, Ag^0 или Ag_n^0 [282, 286]. Альтернативная точка зрения – формирование кластеров вида Ag_3^+ и Ag_4^{2+} в результате ионного обмена и последующей активации цеолита при 573–873 К [288]. Другие авторы [289–292] также наблюдали образование кластеров Ag_3^+ в цеолитах A и Y, однако после восстановительной обработки H_2 (373–673 К).

Методом ^1H ЯМР ВМУ с использованием внутреннего стандарта (метан, бензол) определили концентрацию остаточных БКЦ. Таблица 5 содержит параметры полученных образцов. Видно, что степень обмена БКЦ достаточно высока, 60–70 %, что может быть объяснено только обменом на ионы Ag^+ . В случае формирования кластеров Ag_3^+ такая степень обмена будет соответствовать намного большему содержанию серебра (18–20 масс. %). Таким образом, можно заключить, что в образцах Ag/H-ZSM-5 присутствуют только катионные центры Ag^+ . Этот вывод подтверждается данными РФЭС (получены к.х.н. И. П. Просвириным, ИК СО РАН). Рисунок 15 показывает спектр РФЭС образца Ag/H-ZSM-5(2). Значение модифицированного Оже-параметра, который используется для определения химического состояния серебра и равен сумме энергии связи $\text{Ag} 3d_{5/2}$ и кинетической энергии Оже-пика $\text{M}_4\text{N}_{45}\text{N}_{45}$ [293], составляет 725,0 эВ, что соответствует окисленному состоянию серебра [294–296]. Соответственно, наличие металлического серебра в образце можно надёжно исключить.

Таблица 5 – Параметры образцов серебросодержащего цеолита ZSM-5

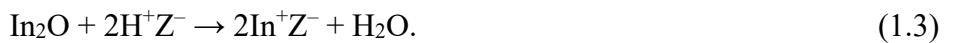
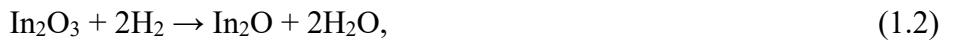
Образец	Параметр		
	Ag / масс. % ^a	БКЦ / $\mu\text{моль} \times \text{г}^{-1}$ ^b	Ячейка ^b
H-ZSM-5 (MFI-1)	–	1290	$ \text{H}_{7,4}[\text{Al}_{7,4}\text{Si}_{88,6}\text{O}_{192}]$
Ag/H-ZSM-5(1)	8,2	500	$ \text{Ag}^{+4,3}\text{H}_{3,1}[\text{Al}_{7,4}\text{Si}_{88,6}\text{O}_{192}]$
Ag/H-ZSM-5(2)	6,9	400	$ \text{Ag}^{+4,9}\text{H}_{2,5}[\text{Al}_{7,4}\text{Si}_{88,6}\text{O}_{192}]$

^a Данные ИСП-ОЭС; ^b концентрация групп $\text{Si}-\text{O}(\text{H})-\text{Al}$ по данным ^1H ЯМР ВМУ; ^b состав элементарной ячейки, рассчитанный в соответствии с концентрацией БКЦ.

Таким образом, данные методов РФЭС и ^1H ЯМР ВМУ комплементарны и говорят в пользу ионов Ag^+ как основного состояния серебра в цеолите ZSM-5. Более детально полученные данные описаны в работах [198, 199].

1.2.4 Ионы In^+ и оксо-ионы InO^+

Существуют разные способы введения индия содержащих частиц в цеолиты [94, 96-98, 113, 114, 297]: ионный обмен или пропитка по влагоемкости с использованием водного раствора $\text{In}(\text{NO}_3)_3$, механическое смешение с In_2O_3 или InCl_3 . Важным условием для формирования активных центров является восстановительная или окислительная обработка In -модифицированного цеолита. Установлено [242, 243, 298-302], что после введения, например In_2O_3 , и последующей обработки H_2 при повышенной температуре индий стабилизируется в виде ионов In^+ в катионообменных позициях цеолита. Предполагается [243, 298-300], что это происходит в результате окислительно-восстановительной реакции между БКЦ и частицами In_2O (также рассматривают участие металлического In^0), согласно двухстадийной схеме ($\text{Z}^- = \text{Si}-\text{O}^--\text{Al}$)



Образующиеся центры In^+ устойчивы к восстановлению вплоть до 973 К [242], но легко окисляются кислородом до оксо-ионов InO^+ ($[\text{In}^{\text{III}}=\text{O}]^+$) [243, 298, 299] согласно реакциям



В данной работе была приготовлена серия In -модифицированных образцов на основе цеолитов ZSM-5 (MFI-2 и MFI-4) и бета (BEA-3). Использовали следующий метод введения индия (работа выполнялась А. В. Токтаревым и к.х.н. С. С. Арзумановым, ИК СО РАН). Образец цеолита смешивали в ступке с порошком In_2O_3 в течение 1 ч. Навески цеолита и оксида индия(III) подбирались так, чтобы соответствовать атомарному отношению In/Al , равному 0,8–1,0. Получившуюся смесь ($\text{In}_2\text{O}_3/\text{H}$ -цеолит), которая имела желтый цвет, загружали в стеклянный реактор (внешний диаметр – 15 мм, длина – 160 мм). Сначала реактор продували аргоном со скоростью 60 мл/мин в течение 10 мин. Далее поток переключали на H_2 (50 мл/мин) и начинали поднимать температуру со скоростью 7 К/мин с выдержкой в течение 30–60 мин при 443, 523, 623 и 773 К. Затем реактор остужали до комнатной температуры в токе H_2 . Количество индия, введённого в образец In/H -цеолит, определяли методом ИСП-ОЭС.

Таблица 6 – Параметры образцов циндийсодержащих цеолитов ZSM-5 и бета

Образец	Параметр		
	In / масс. % ^a	БКЦ / $\mu\text{моль} \times \text{г}^{-1}$ ^b	Ячейка ^b
H-ZSM-5 (MFI-2)	–	940	$ \text{H}_{5,4}[\text{Al}_{5,4}\text{Si}_{90,6}\text{O}_{192}]$
In ⁺ /H-ZSM-5	7,9	250	$ \text{In}^{+}_{3,8}\text{H}_{1,6}[\text{Al}_{5,4}\text{Si}_{90,6}\text{O}_{192}]$
InO ⁺ /H-ZSM-5	7,9	270	$ \text{(InO)}^{+}_{3,8}\text{H}_{1,6}[\text{Al}_{5,4}\text{Si}_{90,6}\text{O}_{192}]$
H-ZSM-5 (MFI-4)	–	1100	$ \text{H}_{6,4}[\text{Al}_{6,4}\text{Si}_{89,6}\text{O}_{192}]$
InO ⁺ /H-ZSM-5	10,7	120	$ \text{(InO)}^{+}_{5,7}\text{H}_{0,7}[\text{Al}_{6,4}\text{Si}_{89,6}\text{O}_{192}]$
H-BEA (BEA-3)	–	750	$ \text{H}_{2,9}[\text{Al}_{2,9}\text{Si}_{61,1}\text{O}_{128}]$
In ⁺ /H-BEA	6,6	290	$ \text{In}^{+}_{1,8}\text{H}_{1,1}[\text{Al}_{2,9}\text{Si}_{61,1}\text{O}_{128}]$
InO ⁺ /H-BEA	6,6	310	$ \text{(InO)}^{+}_{1,8}\text{H}_{1,1}[\text{Al}_{2,9}\text{Si}_{61,1}\text{O}_{128}]$

^a Данные ИСП-ОЭС; ^b концентрация групп Si–O(H)–Al по данным ^1H ЯМР ВМУ; ^b состав элементарной ячейки, рассчитанный в соответствии с концентрацией БКЦ.

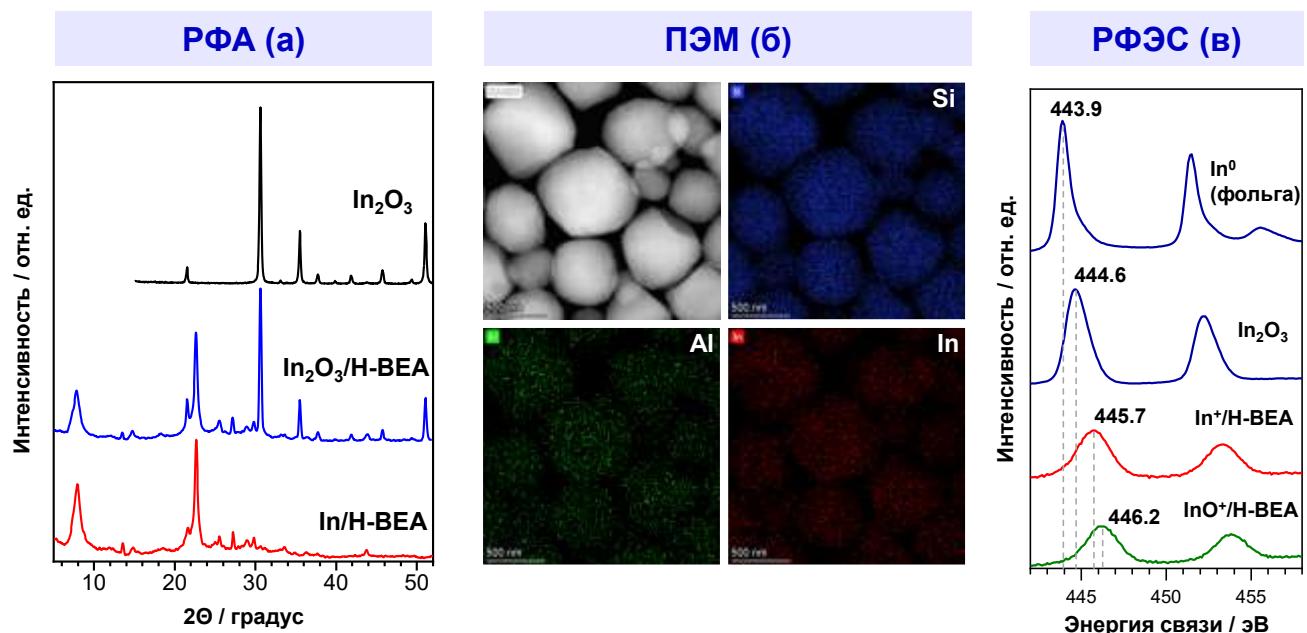


Рисунок 16 – Охарактеризование образцов индийсодержащего цеолита бета (серия BEA-3): рентгенограммы, смеси цеолита H-BEA и In_2O_3 , образца цеолита In/H-BEA после восстановительной обработки смеси (а); снимки ПЭМ цеолита In/H-BEA, Al (зеленый), Si (синий) и In (красный) элементное картирование методом ЭРС (б); оставные спектры In $3d_{5/2}$ для индийсодержащих цеолитов $\text{In}^+/\text{H-BEA}$ и $\text{InO}^+/\text{H-BEA}$, стандартов In_2O_3 и металла In^0 (в)

Для охарактеризования частиц индия методом РФЭС и измерения концентрации БКЦ методом ^1H ЯМР ВМУ образцы In/Н-цеолит активировали в условиях динамического вакуума при 673 К и остаточном давлении $< 10^{-2}$ Па в течение 16–24 часов. Далее образцы дополнительно восстанавливали в атмосфере H_2 (820 мбар) в течение 1 ч при 773 К с последующей откачкой при 673 К в течение 1 ч. Таким образом были приготовлены образцы In^+ /Н-цеолитов. Чтобы получить образцы InO^+ /Н-цеолитов, образцы In^+ /Н-цеолитов далее окисляли в атмосфере O_2 (800 мбар) в течение 30 мин при 623 К с дальнейшей откачкой при 673 К в течение 5 ч. Таблица 6 содержит параметры полученных образцов.

Образцы In-модифицированных цеолитов ZSM-5 и бета изучили методами РФА, ПЭМ, РФЭС и ^1H ЯМР ВМУ с использованием внутреннего стандарта (метан, бензол, ТМС). Разберём полученные результаты на примере серии образцов BEA-3 (Рисунок 16). В рентгенограмме образца, представляющего собой смесь цеолита Н-BEA и In_2O_3 , хорошо видны рефлексы, относящиеся к цеолиту и оксиду индия(III) (Рисунок 16а). После обработки смеси водородом при повышенной температуре пики оксида исчезают, что свидетельствует о диспергировании частиц In_2O_3 и их переносе в поры цеолита, вероятно, в виде частиц In_2O , который является более летучим соединением. В порах цеолита происходит реакция замещения протонов БКЦ на ионы In^+ , доказательством чего служит уменьшение концентрации БКЦ (Таблица 6). Снимки ПЭМ (получены к.х.н. А. В. Ищенко, ИК СО РАН) показывают отсутствие частиц оксида на поверхности кристаллов цеолита и равномерное распределение частиц индия по внутреннему объему пор (Рисунок 16б). Данные РФЭС (получены к.х.н. И. П. Просвириным, ИК СО РАН)

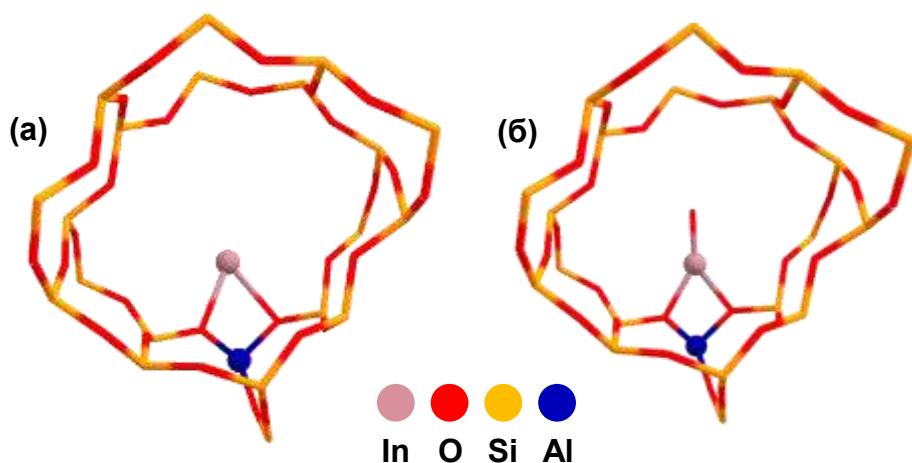


Рисунок 17 – Предполагаемое строение индийсодержащих центров в цеолите ZSM-5, ионов In^+ (а) и оксо-ионов InO^+ (б), локализованных в прямом канале [204]; структуры адаптированы из указанной работы с небольшими изменениями

показывают, что состояние индия в образцах цеолита после восстановительной и окислительной обработок отличаются и характеризуются сигналами на 445,7 и 446,2 эВ, соответственно. Данные химические сдвиги находятся в области больших энергий связи относительно массивного In_2O_3 и говорят [303, 304] о присутствии в образцах, в зависимости от условий обработки, ионов In^+ или оксо-ионов InO^+ , локализованных на центрах $Si-O^-Al$.

Таким образом, образцы индийсодержащих цеолитов ZSM-5 и бета охарактеризованы комплексом методов. Полученные данные согласуются друг с другом и соответствуют ранее опубликованным результатам для аналогичных систем. Результаты изучения состояния индия в образцах различных цеолитов опубликованы и подробно обсуждаются в работах [201-204]. Можно заключить, что индий в образцах после восстановительной обработки водородом содержит катионы индия(I) (In^+). Если образцы обрабатывались кислородом, то основное состояние индия изменялось на оксо-катионы индия(III) ($[In=O]^+$, InO^+). Оба типа катионных частиц стабилизируются на различных центрах $Si-O^-Al$ [204] (Рисунок 17).

1.3 Влияние металлсодержащих частиц на свойства БКЦ в цеолитах

Изменение каталитических свойств металл-модифицированных цеолитов может быть вызвано влиянием металлсодержащих частиц на силу БКЦ, что предполагается, например, для цинксодержащих цеолитов [128]. Такая гипотеза подтверждается увеличением скорости реакции дейтеро-водородного (H/D) обмена метана с БКЦ цеолитов, модифицированных цинком [211, 305, 306], галлием [307], медью [253], серебром [199] и индием [308]. Также показано [135, 137, 207, 274], что присутствие остаточных БКЦ в цеолите ZSM-5 после обмена на ионы Zn^{2+} приводит к активации метана с образованием цинк-метила уже при комнатной температуре (298 К), тогда как на полностью замещенном цеолите метан начинает превращаться при температурах > 473 К (см. раздел 3.2.1 и работу [207]). Однако всё это является косвенными свидетельствами. Для проверки данной гипотезы провели прямое измерение силы БКЦ в цеолитах ZSM-5 (MFI-1, MFI-2, MFI-3), содержащих ионы Zn^{2+} или оксо-ионы InO^+ . Для этого использовался метод ЯМР ВМУ на ядрах 1H и ^{31}P адсорбированного trimethylphosphine (ТМФ) [309]. Обсуждаемые далее результаты опубликованы и подробно разобраны в работах [203, 206].

Триметилфосфин, а также другие фосфоросодержащие вещества, например триметилфосфиноксид или трифенилфосфин, используют в качестве ЯМР-зондов, поскольку химический сдвиг ядер фосфора-31 чрезвычайно чувствителен к локальному окружению и взаимодействиям, в которые вступает молекула-зонд [310, 311]. В частности показано [312-318], что с помощью ТМФ и метода ЯМР ВМУ на ядрах ^{31}P можно измерять или сравнивать силу БКЦ в составе различных твёрдых кислотных материалов (оксиды металлов, цеолиты и т. п.). При

адсорбции ТМФ на БКЦ происходит его протонирование и образование катиона trimethylfosfonия (TMFH^+), химический сдвиг $\delta(^3\text{P})$ которого наблюдается в более слабом поле (более положителен) для бренстедовских центров с большей кислотной силой, что коррелирует со степенью переноса H^+ от каркаса цеолита к молекуле ТМФ.

Рисунок 18 показывает спектры ЯМР ВМУ на ядрах ^1H и ^{31}P , полученные для образцов H-ZSM-5 и $\text{Zn}^{2+}/\text{H-ZSM-5}$ (серия MFI-3) после адсорбции избытка ТМФ (мольное отношение ТМФ/БКЦ > 1). В спектре ^1H ЯМР ВМУ чистого цеолита наблюдаются сигналы на 1,8 и 4,0 м. д. от силанольных (терминальных) Si–OH и мостиковых (БКЦ) Si–O(H)–Al групп [205, 319-321], соответственно. После адсорбции ТМФ на цеолиты из спектров ^1H ЯМР ВМУ (Рисунок 18а) пропадает сигнал на 4,0 м. д. и появляется новый сигнал на 6,5 м. д., который расщеплён

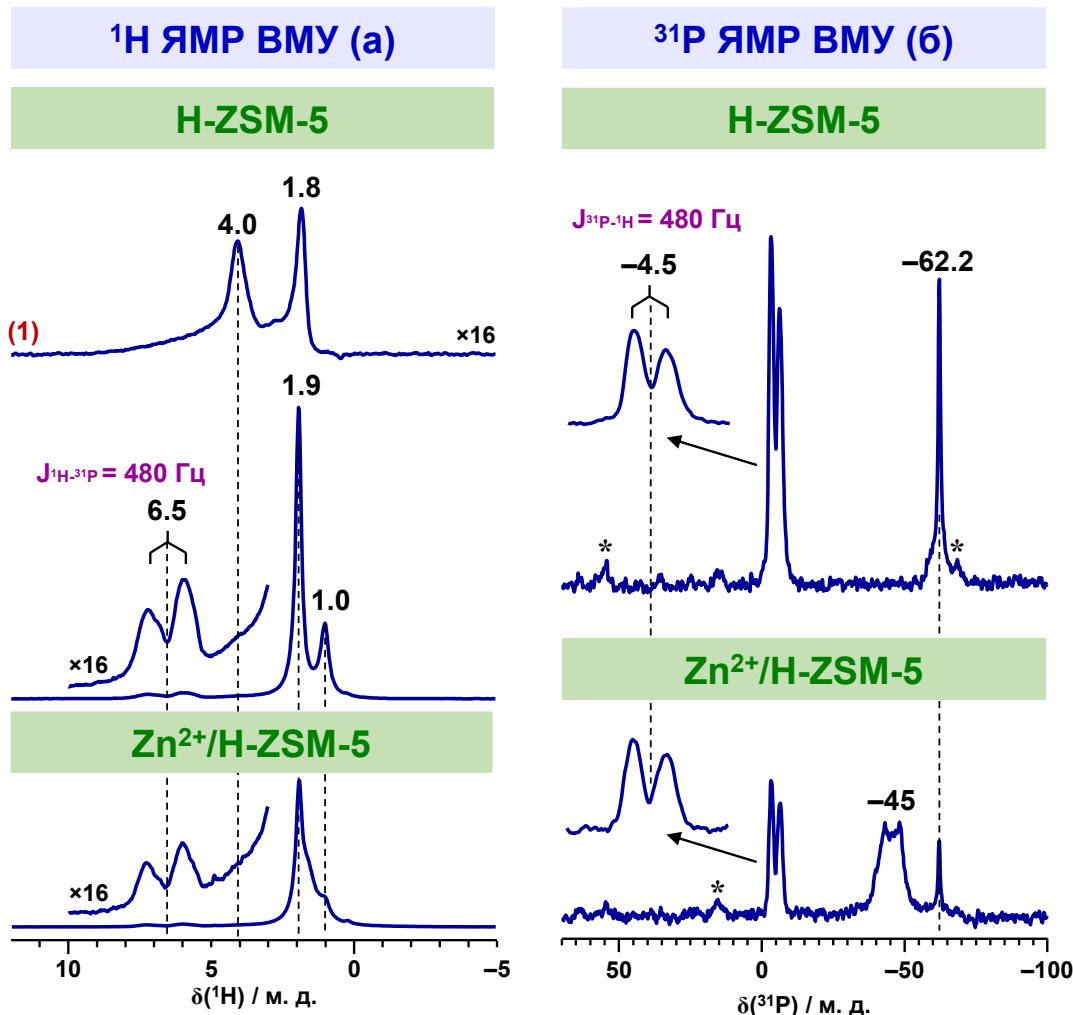


Рисунок 18 – Спектры ЯМР ВМУ на ядрах ^1H (а) и ^{31}P (б) цеолитов H-ZSM-5 и $\text{Zn}^{2+}/\text{H-ZSM-5}$ (серия MFI-3) после адсорбции ТМФ; для сравнения приведен спектр ЯМР ВМУ на ядрах ^1H чистого цеолита H-ZSM-5 (1); боковые полосы вращения обозначены символом *

вследствие спин-спинового взаимодействия $^1\text{H}-^{31}\text{P}$ с характерной константой $J_{^{31}\text{P}-^1\text{H}} = 480 \text{ Гц}$ [314, 315]. Таким образом, данный сигнал относится к протону в ионе TMFH^+ . Сигналы на 1,9 и 1,0 м. д. относятся к метильным группам TMFH^+ и TMF , соответственно. Параллельно с этим в спектрах ^{31}P ЯМР ВМУ (Рисунок 18б) наблюдается сигнал на $-4,5$ м. д., который также расщеплен ($J_{^{31}\text{P}-^1\text{H}} = 480 \text{ Гц}$) и соответствует атомам фосфора в ионе TMFH^+ [314-316]. Сигналы на $-62,2$ и -45 м. д. относятся к физадсорбированному TMF [316] и TMF , адсорбированному на ионах Zn^{2+} [316, 322, 323], соответственно. Важным наблюдением является то, что спектроскопические характеристики (химический сдвиг и константа $J_{^{31}\text{P}-^1\text{H}}$) ионов TMFH^+ , образующихся на цеолитах H-ZSM-5 и $\text{Zn}^{2+}/\text{H-ZSM-5}$, одинаковы. Это говорит о том, что протонирующая сила бренстедовских центров в обоих цеолитах одинакова. Аналогичный результат для этих образцов получен с использованием метода ИКС адсорбированного CO, что подробно описано в работе [206].

Свойства БКЦ также изучили для In-модифицированного цеолита ZSM-5. Рисунок 19

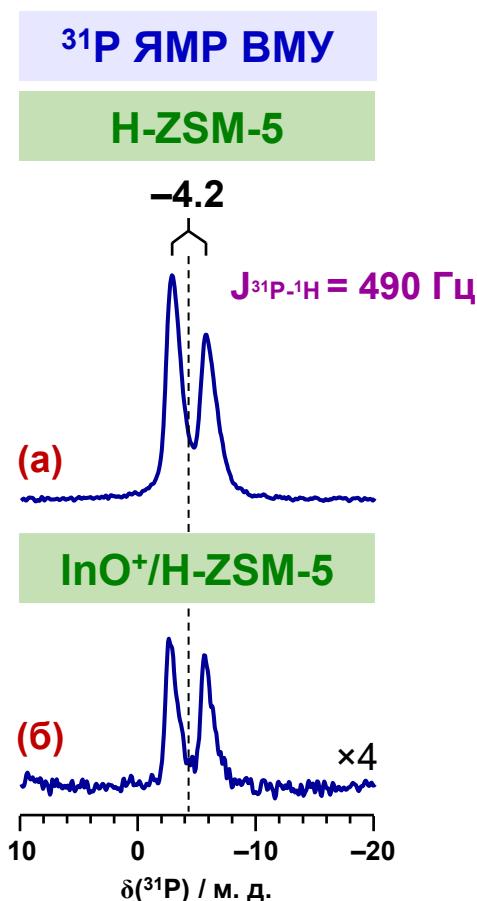


Рисунок 19 – Спектры ЯМР ВМУ на ядрах ^{31}P цеолитов H-ZSM-5 (а) и $\text{InO}^+/\text{H-ZSM-5}$ (б) после адсорбции TMF (серия MFI-2)

показывает спектры ЯМР ВМУ на ядрах ^{31}P , полученные для образцов H-ZSM-5 и $\text{InO}^+/\text{H-ZSM-5}$ (серия MFI-2) после адсорбции ТМФ. Расщепленный сигнал от TMFH^+ наблюдается на $-4,2$ м. д. с константой спин-спинового взаимодействия $^{31}\text{P}-^1\text{H}$, равной 480 Гц. Видно, что параметры сигналов для двух цеолитов совпадают, что говорит об одинаковой протонирующей силе БКЦ, как и в случае цинксодержащих цеолитов. Таким образом, высказанная ранее гипотеза о влиянии металлсодержащих частиц на силу БКЦ в цеолитах не находит экспериментального подтверждения.

Заключение к Главе 1

В данной главе описаны использованные в работе образцы цеолитов бета и ZSM-5, селективно модифицированных частицами меди, цинка, серебра и индия: ионными центрами Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ag^+ , In^+ , InO^+ или оксо-кластерами $(\text{ZnO})_n$ ($n = 2-5$), $[\text{Cu}_3(\mu-\text{O})_3]^{2+}$. Все образцы металл-модифицированных цеолитов были охарактеризованы комплексом физико-химических методов (РФА, СЭМ, ПЭМ, EXAFS, РФЭС, ЯМР ВМУ, ЭСДО) для подтверждения состояния и строения введённых частиц. Такой методологический подход позволяет изучать механизмы превращения лёгких алканов и алkenов с участием конкретных типов металлсодержащих центров. Это позволило далее получить систематические данные о свойствах металлсодержащих частиц различного состава и строения и сделать однозначные выводы о роли металлсодержащих частиц в наблюдаемых превращениях.

Глава 2. Методы и подходы для изучения механизмов превращения углеводородов

2.1 Спектроскопия ЯМР высокого разрешения в твёрдом теле

2.1.1 Общее описание метода

Спектроскопия ЯМР высокого разрешения в твёрдом теле – незаменимый инструмент для получения информации о превращениях углеводородов на цеолитных катализаторах [189, 223, 310, 311, 324-332]. Применение методов ЯМР позволяет изучать механизмы гетерогенных катализических реакций посредством: (1) обнаружения и идентификации сильно адсорбированных на поверхности катализаторов интермедиатов [56, 69, 134, 136, 137, 333] и продуктов [68, 155, 334, 335], которые не обнаруживаются методиками *ex situ*; (2) наблюдения за положением селективных меток ^{13}C и ^2H в реагентах [29, 30, 37, 38, 40, 79, 305-307, 336, 337]; (3) исследования в режиме *in situ* кинетики превращения углеводородов [37, 338-342]; (4) анализа свойств БКЦ в составе цеолитов [312-318, 343-352]; (5) определения структуры и состава металлсодержащих частиц (ЛКЦ) [353-358]. Помимо этого, возможности метода ЯМР позволяют изучать процесс кристаллизации цеолитов в режиме *in situ* [359].

Явление ядерного магнитного резонанса, открытое Ф. Блохом [360] и Э. Парселлом [361], заключается в возбуждении переходов между уровнями энергии в ядрах атомов, обладающих ненулевым спином и находящихся во внешнем магнитном поле. Переходы возбуждаются радиочастотным импульсом на определённой резонансной частоте. При отключении импульса система ядерных спинов релаксирует в исходное состояние, а спектрометр ЯМР регистрирует спад магнитной индукции. Преобразование Фурье спада магнитной индукции позволяет получить спектр резонансных сигналов ядерных спинов в виде функции частоты (спектр ЯМР). Химическое окружение атома влияет на резонансную частоту перехода для ядерного спина [362-364], поэтому для системы атомов, имеющих разное локальное окружение, в спектре ЯМР будет наблюдаться набор резонансных частот или, другими словами, несколько сигналов с отличающимися химическими сдвигами. Анализ наблюдавшихся сигналов, их число, мультиплетность, величина химического сдвига, позволяет различать атомы (ядра) в различном химическом окружении [365] и, как следствие, устанавливать химический состав и строение изучаемых веществ и материалов.

Применение спектроскопии ЯМР высокого разрешения в стандартном исполнении, как для жидких образцов, в случае твёрдых веществ является нецелесообразным, поскольку проанализировать получаемые спектры будет нельзя ввиду существенного уширения сигналов.

Такой эффект объясняется следующими факторами [366]: (1) диполь-дипольным взаимодействием магнитных моментов наблюдаемых ядер с магнитными моментами соседних ядер, например, ^1H – ^1H , ^{13}C – ^1H , ^{29}Si – ^1H ; (2) анизотропией химического сдвига, которая вызвана несимметричным распределением электронной плотности вокруг ядра; (3) квадрупольным взаимодействием для ядер со спином $> 1/2$, например, ^2H , ^{11}B , ^{17}O , ^{27}Al . Указанные взаимодействия могут приводить к уширению наблюдаемых сигналов на величину от нескольких десятков килогерц до нескольких мегагерц. Подобный эффект часто не проявляется в спектрах растворов благодаря быстрому движению молекул в жидкой среде, которое усредняет такие взаимодействия до нуля. Таким образом, для получения спектров высокого разрешения, т. е. с разрешенными по частоте сигналами, для твёрдых образцов необходимо применять специальные методики. Рассмотрим те из них, которые применялись в данной работе.

Эффективной методикой записи спектров ЯМР высокого разрешения для твёрдых образцов или адсорбированных на поверхности соединений является вращение образца под углом $54,7^\circ$ к оси внешнего магнитного поля (вращение образца под “магическим” углом, ВМУ) [367-371]. В результате применения метода ВМУ происходит усреднение диполь-дипольных взаимодействий практически до нуля и анизотропии химического сдвига до изотропного значения, также снижается уширение, вызванное влиянием квадрупольных ядер. Важно отметить, что если скорость вращения образца (в Гц) меньше ширины спектральной линии, наблюданной в статических условиях записи (без вращения), то в полученном спектре ЯМР ВМУ будет присутствовать центральный сигнал и несколько боковых полос вращения, расстояние между которыми (в Гц) будет соответствовать частоте вращения образца. Современные датчики ЯМР позволяют осуществлять вращение образцов с высокими скоростями (4–6 кГц для 7 мм роторов, 8–15 кГц для 4 мм роторов, 20–35 кГц для 2,5 мм роторов, ≥ 100 кГц для 1,3 мм роторов).

В случае изучения углеводородных частиц дополнительное сужение спектральных линий может быть достигнуто благодаря применению протонного подавления, которое заключается в облучении образца высокомощным радиочастотным импульсом на резонансной частоте протонов (ядра ^1H) и приводит к устранению гомоядерных ^1H – ^1H и гетероядерных ^1H –X (X = ^{13}C , ^{29}Si и т. п.) диполь-дипольных взаимодействий [366, 372].

Возможности метода ЯМР ВМУ в комбинации с высокомощным протонным подавлением можно продемонстрировать на примере спектра ЯМР на ядрах ^{13}C для бензола, метана и этана, адсорбированных на цеолит (Рисунок 20). Видно, что в спектре, полученном в статических условиях, на основании наблюдаемых химических сдвигов можно идентифицировать только метан и этан. При этом использование высокомощного протонного подавления приводит к тому, что сигналы алканов представляют собой относительно узкие синглетные линии, так как

взаимодействия $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ и др. подавлены. Такой эффект приводит к повышению чувствительности метода ЯМР за счёт увеличения интенсивности сигналов и, как результат, лучшего отношения сигнал/шум. В случае записи спектра при вращении образца под “магическим” углом происходит значительное сужение третьего из наблюдаемых сигналов. В результате становится возможным определить химический сдвиг этого сигнала и идентифицировать наблюданное соединение, которым является бензол. Следует отметить, что подобное поведение сигнала бензола само по себе характеризует наблюданную углеводородную частицу, а именно, что она сильно адсорбирована на поверхности катализатора в отличие от алканов.

Отметим, что метод ЯМР имеет относительно невысокую чувствительность. Одним из способов повышения чувствительности является методика кросс-поляризации (КП), которая используется для записи спектров на ядрах с низким естественным содержанием магнитного изотопа, например углерод-13, или образцов с невысокой концентрацией исследуемого соединения [373-378]. Эффект кросс-поляризации заключается в переносе поляризации

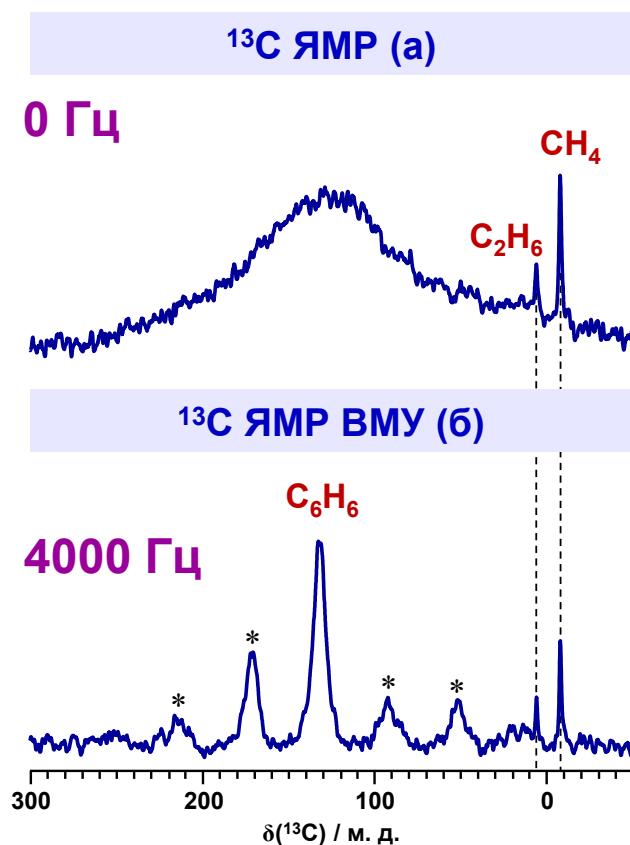


Рисунок 20 – Спектры ЯМР на ядрах ^{13}C бензола, этана и метана, адсорбированных на цеолит: в статических условиях (а) и с вращением образца под “магическим” углом со скоростью 4000 Гц (б); запись спектров производилась с протонным подавление; боковые полосы вращения обозначены символом *

(намагниченности) с ядер, находящихся в избытке, например ^1H , на ядра с “разбавленным” спином, например ^{13}C . Важным моментом при использовании КП является настройка параметров записи спектра, чтобы удовлетворить условию Хартмана-Хана

$$\gamma_{^1\text{H}} \times B_{^1\text{H}} = \gamma_{^{13}\text{C}} \times B_{^{13}\text{C}}, \quad (2.1)$$

где γ и B – это относящиеся к ядрам ^1H и ^{13}C гиromагнитное отношение и величина индукции электромагнитного поля, используемого для облучения, соответственно. При этом увеличение интенсивности сигналов для ядер ^{13}C определяется отношением $\gamma_{^1\text{H}}/\gamma_{^{13}\text{C}}$, которое равняется 4. Кроме того, при использовании КП запись спектров можно производить с более коротким временем задержки между сканами (которое необходимо для релаксации системы в равновесное состояние) по сравнению с прямым возбуждением спинов ^{13}C , так как в случае КП время релаксации определяется ядрами ^1H , которые, как правило, релаксируют существенно быстрее.

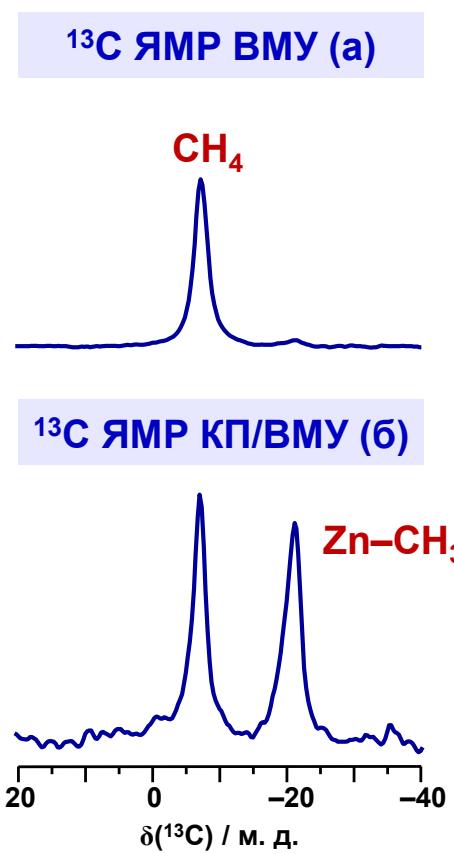


Рисунок 21 – Спектры ЯМР на ядрах ^{13}C метана- ^{13}C , адсорбированного на цеолит Zn/H-BEA, полученные в условиях ВМУ и протонного подавления (а), с дополнительным использованием методики кросс-поляризации (б)

Другим очевидным способом повышения чувствительности метода ЯМР является увеличение содержания магнитных изотопов. В данном случае этот способ предполагает использование относительно дорогих реагентов, обогащённых углеродом-13. Однако такой подход позволяет, помимо повышения чувствительности, изучать механизмы превращения углеводородов, наблюдая за отдельными функциональными группами молекул. Это достигается за счёт использования реагентов, содержащих селективную метку ^{13}C в одном из фрагментов молекулы, например ($1\text{-}^{13}\text{C}$)пропилен ($\text{H}_2^{13}\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$) и ($2\text{-}^{13}\text{C}$)пропилен ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-^{13}\text{CH}_3$), которые мечены по положениям С-1 и С-2, соответственно. Именно поэтому в диссертации использовались методы ЯМР ВМУ (протонное подавление, КП) совместно с реагентами, обогащёнными углеродом-13. Эффективность такого подхода можно продемонстрировать на примере спектра ^{13}C ЯМР ВМУ метана- ^{13}C ($^{13}\text{CH}_4$), адсорбированного на цеолит Zn/H-BEA (Рисунок 21). Видно, что применение методики кросс-поляризации (ЯМР КП/ВМУ) приводит к существенному увеличению интенсивности сигнала от цинк-метильных частиц, образующихся на поверхности цеолита. Следует также отметить, что без использования метана- ^{13}C , содержащего 100 % атомов ^{13}C , получение такого спектра за разумное время (как правило, не более 24–48 часов) было бы невозможным.

Таким образом, в данной работе для получения спектров ЯМР с высоким разрешением сигналов и максимальным отношением сигнал/шум применяли все описанные способы: вращение образца под “магическим” углом, высокомощное протонное подавление, кросс-поляризация и использование реагентов, обогащённых селективными метками ^{13}C . Такой подход позволяет получать спектры ЯМР с достаточно узкими линиями как от твёрдых тел, так и от адсорбированных на их поверхности углеводородных молекул и частиц, что дает возможность проводить анализ на основе химических сдвигов. В таком исполнении метод ЯМР является чрезвычайно информативным инструментом при исследовании механизмов превращения углеводородов на гетерогенных катализаторах.

2.1.2 Методика приготовления образцов с использованием стеклянных ампул

Изучение цеолитов, например гидроксильных групп на их поверхности, а также механизмов каталитических превращений углеводородов, необходимо проводить в контролируемых условиях, в частности обязательно исключить доступ кислорода, паров воды и других примесей в реакционную среду, которые могут существенно повлиять на результат эксперимента. В случае метода ЯМР ВМУ можно использовать запаянные стеклянные ампулы [379-382]. Впервые такой подход был придуман и опробован д.х.н. В. М. Мастихиным в ИК СО РАН и впоследствии развивался в работах проф. Д. Фройде (D. Freude, Universität Leipzig) и д.х.н. А. Г. Степанова (ИК СО РАН), в том числе в рамках исследований, результаты которых представлены в данной

диссертации. Также подобный подход к записи спектров ЯМР используется в работах д.х.н. И. И. Ивановой (МГУ), проф. Ф. Денга (F. Deng, Wuhan Institute of Physics and Mathematics) и к.х.н. В. Л. Сушкевича (Paul Scherrer Institut). Следует отметить, что сотрудниками ИК СО РАН, д.х.н. А. Г. Степановым, к.х.н. М. В. Лузгиным, к.х.н. С. С. Арзумановым, а также автором данной диссертации, предложены, реализованы на практике и активно применяются оригинальные методики проведения экспериментов методами ЯМР в запаянных ампулах: изучение кинетики Н/Д обмена [38, 40, 199, 211, 253, 305-308, 336, 383-389] и превращения алканов и алкенов [197, 208, 210, 212, 341, 342, 388] на твёрдых кислотных катализаторах в режиме *in situ* при повышенных температурах, исследование кислотных свойств бренстедовских и льюисовских центров в цеолитах методом ЯМР ВМУ на ядрах ^{31}P адсорбированного ТМФ [202, 203, 206, 253], измерение концентрации БКЦ цеолитов методом ЯМР ВМУ на ядрах ^1H с использованием внутреннего стандарта [205], исследование механизмов превращения углеводородов и реакционной способности поверхностных интермедиатов методом ЯМР ВМУ на ядрах ^{13}C [37, 40, 59, 68, 75, 79, 81, 154, 193, 196, 198, 199, 201-203, 207-210, 213-216, 219, 220, 254, 266, 389-401]. Таким образом, результаты представленные в данной диссертации вносят заметный вклад в развитие экспериментальных методик и подходов для изучения механизмов гетерогенных каталитических реакций углеводородов с использованием методов ЯМР высокого разрешения в твёрдом теле.

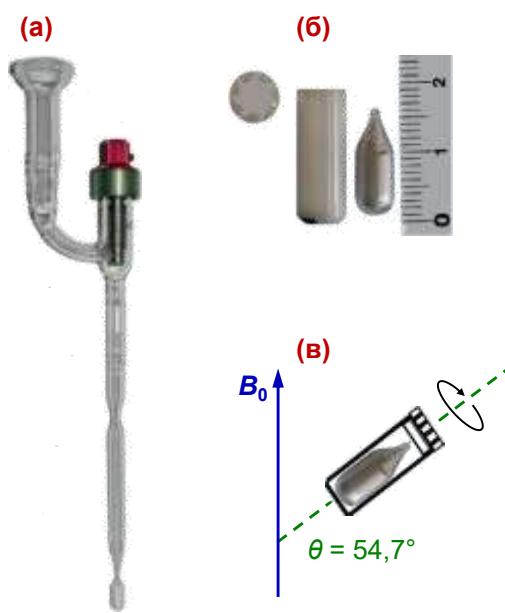


Рисунок 22 – Стеклянная заготовка, используемая для активации образца цеолита в вакууме и последующей адсорбции реагентов (а); готовый образец в запаянной стеклянной ампуле и 7 мм ротор из оксида циркония (б); схематическое изображение ампулы, помещенной в ротор, при записи спектра ЯМР ВМУ (в), где B_0 – направление магнитного поля спектрометра ЯМР, а ось вращения образца находится под “магическим” углом θ к оси B_0

Разработанная нами уникальная методика приготовления образцов в запаянных стеклянных ампулах заключается в следующем. На первом шаге изготавливается специальная стеклянная заготовка (Рисунок 22а), причём тело ампулы делается из высокосимметричной трубы, внешний диаметр которой соответствует внутреннему диаметру керамического ротора ЯМР (выполнен из оксида циркония). Ампулы изготавливаются двух видов: диаметром 3,0 мм для роторов ЯМР 4 мм и диаметром 5,5 мм для роторов ЯМР 7 мм (Рисунок 22б). Получаемая ампула плотно входит в ротор, что обеспечивает, наряду с её симметричностью, стабильное вращение в датчике ЯМР (Рисунок 22в). В заготовку загружается порошок цеолита, а она сама присоединяется к вакуумной линии. В ходе работы над диссертацией нами созданы несколько вакуумных установок, конструкция и техническое оснащение которых являются оптимальными и позволяют выполнять необходимые процедуры обработки образцов (Рисунок 23). На приготовление одного образца требуется 20–30 или 80–120 мг порошка цеолита для ампул диаметром 3,0 и 5,5 мм, соответственно. Активация цеолита, т. е. удаление из пор адсорбированной воды и других летучих примесей, происходит при 673 К (в течение 16–24 ч) в условиях динамического вакуума ($< 10^{-2}$ Па), который обеспечивается работой форвакуумного и диффузионного насосов. После активации, если требуется, цеолиты подвергаются различным обработкам, как это описано в Главе 1 для каждого конкретного случая. Далее осуществляется процедура адсорбции реагентов. Для этого пары нужного соединения сначала напускают в калибранный объём (около 50 мл) при комнатной температуре (296–298 К), при этом давление контролируется манометром, и далее адсорбируются на цеолит при температуре жидкого азота (77 К). В наших экспериментах типичная концентрация реагента составляет 150–300 мкмоль на грамм цеолита. Далее стеклянная ампула запаивается с помощью газовой горелки, при этом ампула всё время находится в жидком азоте для предотвращения нагрева образца пламенем горелки.



Рисунок 23 – Вакуумные установки, используемые для активации образцов цеолитов и адсорбции реагентов

Следует отметить, что каждый этап приготовления образцов тщательно отрабатывался. Опытным путём определялись продолжительность и температура активации цеолита, необходимые для полного удаления адсорбированной воды. Отрабатывались параметры, температура и давление над образцом, окислительных или восстановительных обработок металлоксодержащих цеолитов в условиях статического давления. Устанавливалась оптимальная концентрация реагентов, адсорбируемых на цеолиты. Подбирались методы очистки реагентов от возможных примесей и способы их адсорбции. Во многих случаях приготовление образца представляет собой многостадийный процесс, каждый этап которого должен осуществляться в цельнопаянных стеклянных системах, помимо вакуумной линии. Для этого конструировались, изготавливались и применялись сложные стеклянные конструкции позволяющие осуществлять каждый этап приготовления образца в контролируемых условиях (Рисунок 24).



Рисунок 24 – Пример стеклянной цельнопаянной конструкции, которая используется для активации образца цеолита и последующей адсорбции на него малолетучего реагента; перетяжка – место перепайки, “хвост” – тонкое изогнутое стекло внутри цельнопая, которое отделяет одну часть конструкции от другой и которое можно разбить бойком; цеолит изначально активируется в специальном аппендице с большой площадью, на которой порошок распределён тонким слоем, за счёт чего вода удаляется более равномерно и быстрее по сравнению с относительно толстым слоем порошка в ампуле ЯМР

2.1.3 Измерение концентрации БКЦ цеолитов методом ^1H ЯМР ВМУ

Для надежного предсказания каталитических свойств цеолитов важно уметь точно измерять концентрацию БКЦ, что является непростой задачей. На настоящий момент для охарактеризации кислотных свойств цеолитов, т. е. определения концентрации и силы БКЦ, применяют следующие методы [402, 403]: термогравиметрия, ТПД, химические методы, ИК-спектроскопия адсорбированных молекул-зондов (СО, пиридин, NH_3) и ЯМР ВМУ на ядрах ^1H . Каждый из указанных методов обладает своими преимуществами, но и недостатками, что связано с неоднородностью свойств самих БКЦ в цеолитах [404], возможной недоступностью части центров для молекул-зондов, наличием внекаркасных частиц алюминия или ионов Na^+ , присутствием в порах адсорбированной воды и т. д. В качестве примеров можно отметить следующие черты указанных методов. Метод ТПД не специфичен относительно БКЦ и ЛКЦ [405]. ИК-спектроскопия, имея бесспорное преимущество в определении природы, количества и силы БКЦ и ЛКЦ при использовании молекулярных зондов [406], сталкивается с проблемой надежного отнесения наблюдаемых полос поглощения в случае наличия разных по природе, но схожих по силе БКЦ ($\text{Si}-\text{OH}$, $\text{Si}-\text{O}(\text{H})-\text{Al}$ or $\text{Al}-\text{OH}$) [407, 408]. При этом метод ИКС способен наблюдать и различать БКЦ напрямую в области валентных колебаний $\nu_{\text{O}-\text{H}}$ гидроксильных групп [406, 409, 410]. Однако для получения количественных характеристик необходимо заранее определить соответствующие коэффициенты экстинкции, что является нетривиальной задачей.

В связи с этим метод ^1H ЯМР ВМУ, несмотря на то что является трудоёмким в исполнении и требует дорогостоящего, по сравнению с другими методами, оборудования, является единственным прямым и достаточно точным инструментом для измерения концентрации БКЦ цеолитов [211, 320, 411-415]. Преимущество метода ЯМР заключается в том, что интенсивность сигналов прямо пропорциональна количеству соответствующих ядер в образце. Использование запаянных стеклянных ампул (раздел 2.1.2) для приготовления образцов позволяет изучать гидроксильные группы цеолитов в контролируемых условиях [319, 343, 416, 417]. Поэтому в рамках работы над данной диссертацией был разработан (к.х.н. С. С. Арзумановым совместно с автором диссертации) и применялся новый метод измерения концентрации БКЦ с использованием спектроскопии ^1H ЯМР ВМУ и внутреннего стандарта. Метод подробно описан в работе [205]. Использование именно внутреннего стандарта является предпочтительным подходом, поскольку в таком случае и стандарт и исследуемый образец находятся в одинаковых условиях, что нивелирует эффект изменения добротности катушки датчика, который влияет на мощность радиочастотного импульса, подаваемого на образец, и, как результат, на чувствительность метода ЯМР. Такой эффект будет существенным в случае использования внешнего стандарта.

Предложенный нами метод заключается в адсорбции на активированный цеолит вещества, сигнал которого по величине химического сдвига отличается от сигналов гидроксильных групп цеолита. Рисунок 25а показывает типичный спектр ^1H ЯМР ВМУ цеолита H-ZSM-5.

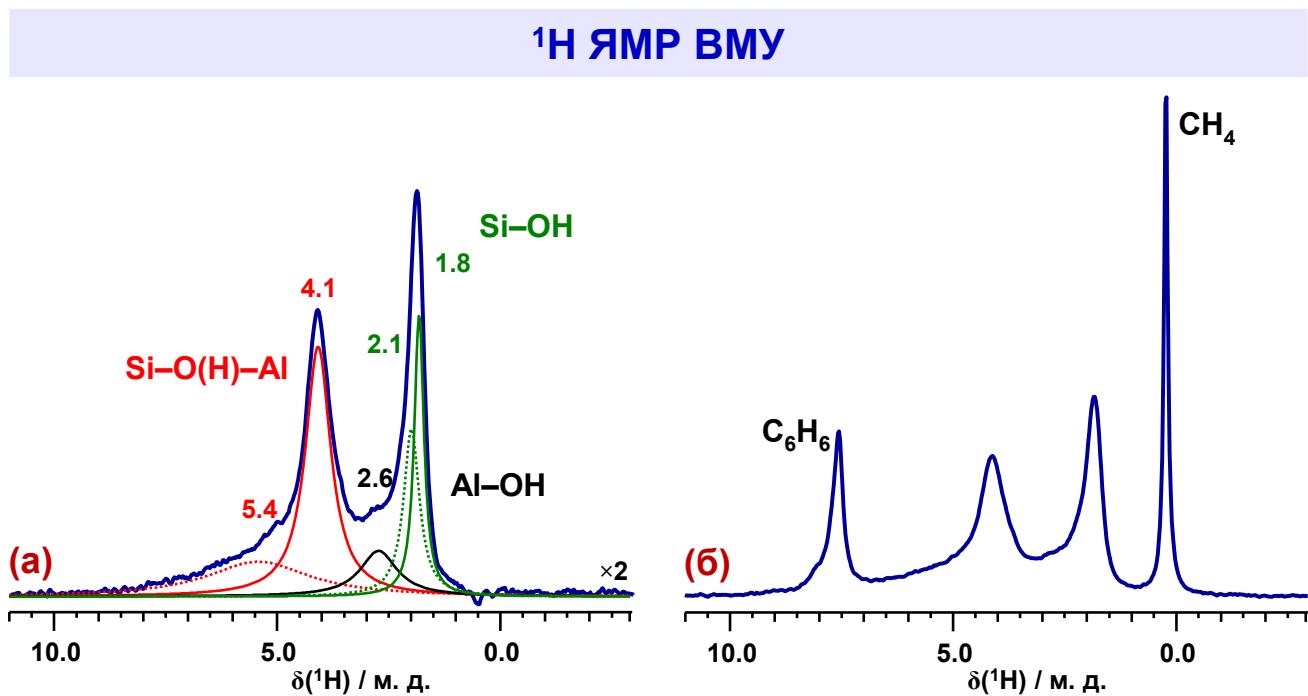


Рисунок 25 – Спектры ЯМР ВМУ на ядрах ^1H цеолита H-ZSM-5: активированный цеолит (а), цеолит с адсорбированными метаном и бензолом (б)

Таблица 7 – Параметры образцов цеолитов ZSM-5 и ZSM-23

Образец	Параметр		
	Si/Al ^a	БКЦ / $\mu\text{моль} \times \text{г}^{-1}$ ^b	
	Рассчитано из Si/Al	Определено методом ^1H ЯМР ВМУ	
H-ZSM-5	12	1280	1287 ± 91
	26	615	520 ± 85
	36	450	459 ± 44
H-ZSM-23	15	1040	999 ± 51
	27	590	622 ± 65
	42	390	380 ± 39

^a Определено из спектров ^{29}Si ЯМР ВМУ; ^b концентрация групп Si-O(H)-Al.

Наблюдаются следующие сигналы [319-321, 348, 379, 413, 415, 417-421]: на 1,8 и 2,1 м. д. для силанольных групп Si–OH, на 4,1 и 5,0–6,0 м. д. для мостиковых групп Si–O(H)–Al, свободных и водородосвязанных, соответственно, на 2,5–3,0 м. д. для групп Al–OH в составе внекаркасных частиц алюминия. К качеству стандартов нами выбраны метан, ТМС, бензол, которые инертны по отношению к БКЦ при относительно невысоких температурах (до 373 К) и имеют химические сдвиги около 0,0–0,2 (метан, ТМС) и 7,5–8,0 (бензол) м. д. Рисунок 25б показывает спектр ^1H ЯМР ВМУ цеолита H-ZSM-5 с адсорбированными метаном и бензолом. Видно, что все сигналы хорошо разрешены. Кроме того, такой подход позволяет использовать два внутренних стандарта, т. е. получать две независимые оценки для определяемой концентрации OH-групп в одном эксперименте.

Количество адсорбируемого вещества известно и заранее выбирается так, чтобы примерно соответствовать предполагаемой концентрации БКЦ на поверхности исследуемого цеолита (выраженной в единицах $\mu\text{моль}$ вещества или группы OH на грамм цеолита). Важно указать, что в данном случае необходимо максимально точно знать вес цеолита, используемого для приготовления образца. Как правило, цеолиты содержат существенное количество воды (по нашему опыту, оно может достигать 25 масс. %), которое необходимо учитывать для максимально точных оценок концентрации БКЦ. Как правило, требуется проведение дополнительного эксперимента, в котором образец цеолита сначала взвешивается, а затем активируется при выбранной температуре на воздухе и взвешивается еще раз, чтобы узнать вес “сухого” цеолита. Интегрирование спектра (Рисунок 25б) и сравнение интегральных интенсивностей сигналов гидроксильных групп и внутреннего стандарта позволяет определить концентрацию БКЦ.

Описанный метод опробовали на серии образцов цеолитов ZSM-5 и ZSM-23 с разным отношением Si/Al, т. е. разной концентрацией БКЦ. Использовали специально подобранные образцы с минимальным содержанием частиц внекаркасного алюминия и ионов Na^+ . Таблица 7 показывает, что разработанный нами метод даёт оценку для количества БКЦ в цеолите с относительной ошибкой 5–15 %.

2.1.4 Запись и обработка спектров ЯМР ВМУ

Регистрация спектров ЯМР ВМУ осуществлялась с использованием спектрометров Bruker Avance-8 и Avance-7 (поле 400 МГц, 9,4 Т) и широкополосных двухканальных датчиков ЯМР ВМУ (4 и 7 мм). Ампулы ЯМР с образцами цеолитов помещали в керамические роторы и врашали с помощью сжатого воздуха со скоростью 5–15 кГц. Температура образца в ходе экспериментов ЯМР в режиме *in situ* контролировалась с помощью приставки Bruker BVT-3000. Калибровка температуры внутри образца проводилась с точностью ± 1 К по спектрам ^{207}Pb ЯМР ВМУ нитрата

свинца(II) [422]. Калибровка химических сдвигов производилась относительно [423] ТМС (^1H , ^{13}C и ^{29}Si), 0,1 М раствора $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (^{27}Al) и 85 % H_3PO_4 (^{31}P) с точностью $\pm 0,1$ м. д. [424]. Полученные спектры ЯМР ВМУ обрабатывали с помощью программных пакетов XWINNMR и DMFIT [425].

Спектры ^1H ЯМР ВМУ регистрировались на резонансной частоте 400,13 МГц с использованием импульсной последовательности спинового эха [426]: $\pi/2-\tau-\pi-\tau$, где τ равно обратной частоте вращения ротора. Для одного спектра накапливалось 16–64 сканов с задержкой между сканами 60 с. Для записи спектров в ходе кинетических экспериментов задержка между сканами составляла 2 с. Длина 90° -импульса – 5,0 мкс.

Спектры ^{13}C ЯМР (КП)/ВМУ регистрировались на резонансной частоте 100,63 МГц. Для настройки условия Хартманна-Хана в качестве стандарта использовался адамантан. Высокомощное протонное подавление применялось на уровне мощности, эквивалентном 90° ($\pi/2$) ^1H импульсу длиной 5,0 мкс. Для спектров ^{13}C ЯМР ВМУ длина импульса $\pi/2$ составляла 5,5 мкс. Для получения одного спектра накапливали 2000 сканов с задержкой между сканами 5 с. Для спектров ^{13}C ЯМР КП/ВМУ, в которых увеличивается интенсивность сигналов от сильно адсорбированных частиц, использовалось время контакта 2 мс (условие Хартманна-Хана соответствует 50 кГц). Для одного спектра записывали 20000–100000 сканов с задержкой между сканами 2 с.

Спектры ^{31}P ЯМР ВМУ регистрировались на резонансной частоте 161,98 МГц с использованием импульса $\pi/4$ (3,0 мкс). Для одного спектра накапливали 200 сканов с задержкой между сканами 20 с.

Перед записью спектров ^{29}Si ЯМР ВМУ и ^{27}Al ЯМР ВМУ образцы цеолитов насыщали водой в течение 20–24 часов, после чего порошок цеолита помещали в ротор. Спектры ^{29}Si ЯМР ВМУ регистрировали на резонансной частоте 79,49 МГц. Длина импульса $\pi/2$ составляла 5,0 мкс, для одного спектра накапливали 1000 сканов с задержкой между сканами 60 с. Спектры ^{27}Al ЯМР ВМУ регистрировали на резонансной частоте 104,26 МГц. Длина импульса $\pi/12$ составляла 0,8 мкс, для одного спектра накапливали 10000 сканов с задержкой между сканами 0,5 с.

2.2 ИК-Фурье спектроскопия

2.2.1 Общее описание метода

Начиная с 1905 г., когда Кобленц получил и систематически проанализировал ИК-спектры различных газов [427], колебательная спектроскопия стала важным аналитическим инструментом в химических исследованиях. В частности, на протяжении последних 70 лет

ИК-спектроскопия является одним из наиболее широко используемых и информативных методов изучения свойств гетерогенных катализаторов, поскольку позволяет напрямую наблюдать взаимодействия между молекулами реагирующих веществ и катализатором [7, 428-433]. Важным преимуществом ИК-спектроскопии являются относительно высокая чувствительность, способность изучать быстрые процессы (с частотой 10^{13} – 10^{15} Гц [434]) и получать информацию об отдельных молекулах или поверхностных центрах. Применительно к цеолитам данный метод способен предоставлять ценную информацию о свойствах бренстедовских и льюисовских кислотных центров, природе реакционных интермедиатов на поверхности катализатора [4, 409, 430, 434-436]. Важным методологическим подходом при использовании ИК-спектроскопии является применение молекулярных зондов (СО, пиридин и др.) [435-439], которые адсорбируются на поверхностных центрах катализатора, а анализ спектроскопических параметров наблюдаемых полос поглощения (положение полосы или её сдвиг, уширение, увеличение интенсивности относительно свободного зонда) позволяет охарактеризовать свойства (сила, количество, доступность) центров.

В основе ИК-спектроскопии лежит физический принцип взаимодействия молекулы с ИК-излучением, в результате которого происходит возбуждение колебательных уровней. Важно отметить, что в результате действия правил отбора в ИК-спектре наблюдаются только колебания, соответствующие переходу на соседний энергетический уровень (т. е. колебательное квантовое число изменяется на ± 1) и вызывающие изменение дипольного момента молекулы или молекулярного фрагмента [428]. При этом ИК-спектр представляет собой набор полос поглощения, каждая из которых соответствует определенному колебанию исследуемой частицы [440]. Как результат, положение полосы поглощения характеризуется частотой колебания (Гц), выражаемой, как правило, в виде волнового числа ω (см^{-1}). Интенсивность полосы поглощения зависит от изменения дипольного момента, отражающего поляризацию связи во время колебания. Анализ ИК-спектра на предмет наблюдаемых полос поглощения, их положения и относительной интенсивности, даёт информацию о химическом составе изучаемого образца [441].

Чаще всего ИК-Фурье спектроскопия применяется в режиме пропускания (ИКС), диффузного отражения (ИКДО) или нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Выбор той или иной методики определяется свойствами изучаемого образца. Например, для твёрдых веществ с крупными кристаллами ($\geq 2 \mu\text{m}$) в режиме ИКС будет наблюдаться сильное рассеяния ИК-света, которое сказывается на качестве получаемого спектра [442]. Методика НПВО позволяет изучать сильно поглощающие образцы или материалы, так как в таком режиме глубина проникновения ИК-света составляет всего несколько микрометров. В данной работе использовали методики ИКС и ИКДО. ИК-Фурье спектроскопия в режиме пропускания

применяется для образцов, спрессованных в виде тонких таблеток (толщина составляет 50–200 $\mu\text{м}$). ИК-Фурье спектроскопия диффузного отражения применяется для записи спектров порошков, что не требует отдельной процедуры подготовки образца.

Метод ИКС позволяет получать количественную информацию об образце. Поскольку ИК-спектроскопия является оптическим методом, применим закон Бугера–Ламберта–Бера [442, 443], который для случая твёрдых образцов записывается в виде

$$A = \varepsilon \times C \times \frac{w}{S}, \quad (2.2)$$

где A – интегральная интенсивность полосы поглощения (см^{-1}), ε – интегральный коэффициент молярного поглощения ($\text{см}^{\times}\mu\text{моль}^{-1}$), C – концентрация определяемых частиц (адсорбированное вещество или функциональные группы на поверхности), выраженная через число частиц на грамм катализатора ($\mu\text{моль}\times\text{г}^{-1}$), w – вес образца, спрессованного в таблетку, (г), S – площадь таблетки (см^2). При этом, как показано в работе [443], для получения воспроизводимых и надежных результатов важно соблюдать следующие рекомендации: плотность таблетки – 5–15 $\text{мг}\times\text{см}^{-2}$, давление при прессовании – $\leq 0,5 \text{ т}\times\text{см}^{-2}$, причём нагрузка прилагается в течение не более 1 с, спектральное разрешение – 4 см^{-1} , использование интегральной интенсивности полосы, а не её высоты, и др. При соблюдении указанных параметров точность проводимых количественных измерений составляет 5–10 %.

Следует также сказать, что при количественных измерениях методом ИКС исследователи сталкиваются с проблемой определения величины коэффициента ε [409, 444]. Ключевым моментом является точное измерение концентрации исследуемых частиц, необходимой для построения графика зависимости интегральной интенсивности полосы поглощения от количества адсорбированного вещества или функциональных групп на поверхности катализатора.

В области цеолитного катализа актуальной задачей является измерение концентрации БКЦ, групп Si–O(H)–Al, которые отвечают за активность в таких важных реакциях как крекинг, изомеризация, олигомеризация и т.д. [403, 445]. Информация о кислотных свойствах цеолита позволяет предсказывать, а значит, управлять его каталитической активностью. Метод ИКС как нельзя лучше подходит для измерения концентрации БКЦ в цеолитах, поскольку он прост в исполнении, а ИК-спектрометры и другое необходимое оборудование широко доступны по сравнению с другими методами. Самое главное – метод ИКС наблюдает БКЦ напрямую в виде полос поглощения от соответствующих групп OH (валентные колебания ν_{OH}) [406, 409, 410, 436], а значит, он лишен недостатков, свойственных непрямым методам (термогравиметрия, ТПД,

химические методы [405-408]). Значительное количество работ [446-464] посвящено определению величины коэффициента ε для БКЦ различных цеолитов (полосы ν_{OH} на 3600–3650 см^{-1}), однако полученные величины лежат в широком диапазоне: 3,1–19,9 $\text{см} \times \mu\text{моль}^{-1}$ для цеолита Y (FAU), 2,5–4,65 $\text{см} \times \mu\text{моль}^{-1}$ – MOR, 3,7–11,2 $\text{см} \times \mu\text{моль}^{-1}$ – ZSM-5 (MFI). Это можно объяснить тем, что в большинстве случаев данные о концентрации БКЦ цеолитов получались посредством сложных, трудоёмких, и, самое главное, непрямых методов, например ТПД (аммиак, пиридин и т.п.) или измерение массы адсорбирующегося/десорбирующегося вещества. Такой подход, очевидно, обладает рядом недостатков, которые снижают точность результата.

В работе [205] метод ^1H ЯМР ВМУ с внутренним стандартом (описан в разделе 2.1.3) применили совместно с методом ИКС для надежного измерения концентрации БКЦ цеолитов и, как результат, определения величины интегрального молярного коэффициента поглощения для полос валентных колебаний ν_{OH} групп Si–O(H)–Al и Si–OH. Используя такой подход, изучили цеолиты ZSM-5 и ZSM-23 (Таблица 7), для которых величины коэффициентов ε оказались равными и составили $3,06 \pm 0,04$ и $1,50 \pm 0,06 \text{ см} \times \mu\text{моль}^{-1}$ для полос поглощения ν_{OH} групп Si–O(H)–Al и Si–OH (Рисунок 26), соответственно. Данное исследование проводилось автором диссертационной работы совместно с к.х.н. И. Г. Даниловой (ИК СО РАН).

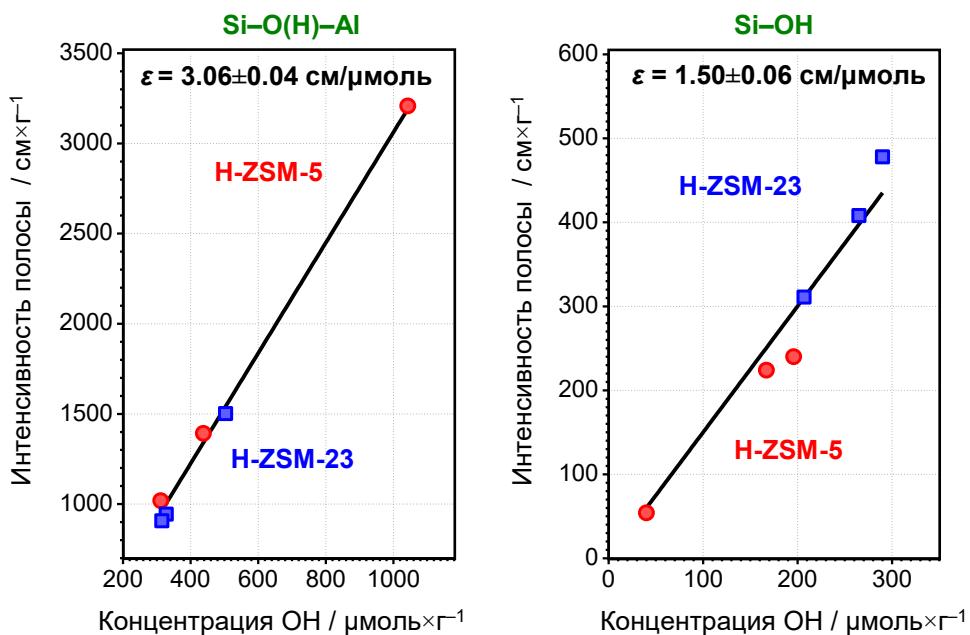


Рисунок 26 – График зависимости интегральной интенсивности полосы поглощения валентного колебания ν_{OH} для групп Si–O(H)–Al (3605–3615 см^{-1}) и Si–OH (3740–3747 см^{-1}) от концентрации групп OH в цеолитах H-ZSM-5 и H-ZSM-23

2.2.2 Методология эксперимента ИКДО и ИКС

Особенностью экспериментов, проводимых методами ИКДО и ИКС для изучения цеолитов и других гетерогенных катализаторов, является применение специальных спектроскопических ячеек (кувет) [430], в которых осуществляется активация и обработка образца с последующей записью спектра. Как правило, ячейка проектируется для конкретного эксперимента. Для проведения исследований в рамках данной диссертационной работы проектировались и создавались (автором диссертации совместно с к.х.н. С. С. Арзумановым) уникальные спектроскопические ячейки (Рисунок 27). Ячейки изготавливались либо полностью из кварца, либо из кварца или стекла (марка Pyrex) с окнами из CaF_2 . В первом случае активация и обработка образца при повышенной температуре, а также адсорбция реагентов могут осуществляться непосредственно в ячейке. Во втором случае у ячейки имеется ответная часть, в которой происходит нагрев образца и адсорбция реагентов. Ячейки также оснащены краном, через который осуществляется соединение с вакуумной линией.

В случае проведения эксперимента методом ИКДО в ячейку помещается 200–400 мг порошка цеолита. Активация цеолита осуществлялась по аналогичной процедуре, как описано в разделе 2.1.2: при 673 К в течение 24 ч в условиях динамического вакуума ($< 10^{-2}$ Па). Условия дополнительных обработок описаны в Главе 1 для каждого из исследованных образцов. Для получения спектров адсорбированных веществ в ячейку напускалось требуемое давление паров реагента при комнатной температуре (296–298 К). Давление в ячейке контролировалось манометром. Если требовалось, то адсорбция проводилась при температуре жидкого азота (77 К). ИК-спектры записывались на спектрофотометрах Cary 600 Agilent или Shimadzu FTIR-8300,

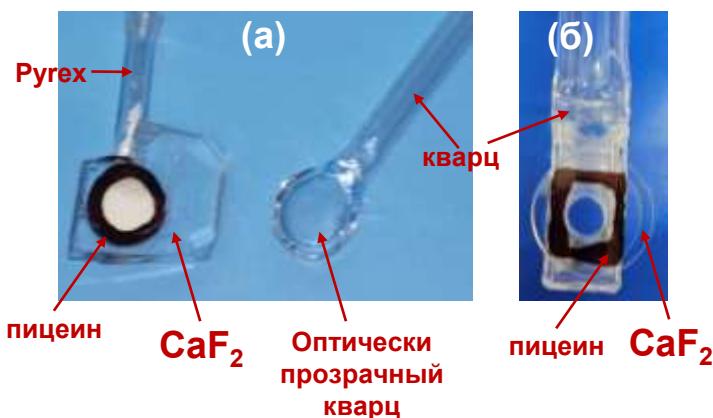


Рисунок 27 – Примеры спектроскопических ячеек (кувет), используемых для проведения исследований методами ИКДО (а) и ИКС (б) цеолитных катализаторов

оснащенных приставкой диффузного отражения, в области 6000–400 см⁻¹ с разрешением 4 см⁻¹. Накапливали 256 сканов. Спектры переводили в функцию Кубельки–Мунка

$$F(R_\infty) = \frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty} \quad (2.3)$$

и нормировали по интенсивности полосы на 1880 см⁻¹ (обертона для полосы колебания фрагментов Si–O–Si каркаса цеолита [465-467]). Эксперименты методом ИКДО проводились к.х.н. И. Г. Даниловой, автором диссертации совместно с к.х.н. С. А. Яшник.

Для экспериментов методом ИКС цеолит прессовали в таблетку, которая помещается в специальный держатель, выполненный из оптически прозрачного кварца. Держатель с таблеткой помещали в ячейку и активировали (см. раздел 2.1.2) при 673 К в течение 24 ч в условиях динамического вакуума (< 10⁻² Па). Адсорбцию реагентов на цеолит осуществляли при температуре жидкого азота (77 К). ИК-спектры записывали с использованием спектрофотометра Shimadzu IRTtracer-100, оснащенного системой продувки РСК-100, с помощью которой осуществляли продувку кюветного отделения, детектора и интерферометра током Ar. ИК-спектры записывали в области 4000–1100 см⁻¹ с разрешением 4 см⁻¹. Для одного спектра накапливали 500 сканов. Полученные ИК-спектры обрабатывали с помощью программных пакетов OriginPro 8 и DMFIT [425].

2.3 Квантово-химические расчеты в рамках теории функционала плотности

2.3.1 Общее описание метода DFT

За последние десять лет вычислительная химия стала одним из ключевых методов, применяемых для исследований в области катализа, и заняла заслуженное место в арсенале учёных-химиков наряду с ИК-спектроскопией и спектроскопией ЯМР. Не будет преувеличением сказать, что современное понимание такого явления как катализ на фундаментальном (атомно-молекулярном) уровне в значительной степени полагается на квантово-химические расчёты [434, 468-473]. Вычисления методами квантовой химии, в частности в рамках теории функционала плотности (DFT), стали незаменимым инструментом для интерпретации спектроскопических данных [434, 474, 475], изучения реакционной способности и анализа сложных реакционных путей [476-478], моделирования кинетики каталитических реакций [476, 479-481]. Теоретические исследования предоставляют важную информацию для создания новых или улучшения уже существующих каталитических систем. Доступность программного обеспечения, которое можно использовать для квантово-химических расчётов и молекулярного моделирования, не имея навыков программирования, способствует широкому использованию методов вычислительной химии. Как результат квантово-химические расчёты используются не только теоретиками, но и

химиками-практиками, которым необходимо подтвердить механизм, предлагаемый на основе экспериментальных данных. Всё чаще в работах можно встретить попытки коррелировать результаты каталитических испытаний или спектроскопических исследований с данными, полученными методами квантовой химии. Этому способствует высокая точность расчётов, которая достигается с применением современных вычислительных подходов [482, 483].

В основе теории функционала плотности [484, 485] лежат две теоремы Хоэнберга–Кона [486], согласно которым полная энергия системы может быть представлена как функционал электронной плотности и получена с использованием вариационного принципа:

$$E[\rho] = V_{ne}[\rho] + T[\rho] + V_{ee}[\rho], \quad (2.4)$$

где $V_{ne}[\rho]$ – электростатическая энергия электронов в поле ядер, $T[\rho]$ – кинетическая энергия электронов и $V_{ee}[\rho]$ – энергия электрон-электронного взаимодействия. Следует отметить, что точный вид функционала, необходимый для поиска электронной энергии системы, неизвестен, что создает определённые трудности для применения метода DFT.

Для расчёта электронной энергии основного состояния используется метод Кона–Шэма [487], в рамках которого система атомов представляется системой невзаимодействующих электронов, находящихся в создаваемом ядрами эффективном потенциале. Тогда функционал энергии можно записать в виде

$$E[\rho] = V_{ne}[\rho] + T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho], \quad (2.5)$$

где $T_s[\rho]$ – кинетическая энергия электронов в такой системе, $J[\rho]$ – классическая кулоновская часть электрон-электронного взаимодействия. При этом часть кинетической энергии, не входящая в слагаемое $T_s[\rho]$ (равная соответственно $T[\rho] - T_s[\rho]$), и неклассическая часть энергии электрон-электронного взаимодействия ($V_{ee}[\rho] - J[\rho]$) дают слагаемое

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho], \quad (2.6)$$

которое называется обменно-корреляционным функционалом.

Понятия электронной корреляции и обмена вводятся в методе Хартри–Фока (HF, одноэлектронное приближение, каждый электрон движется в среднем поле других электронов [488]). Энергия корреляции определяется как разность точной энергии и энергии, получаемой методом Хартри–Фока. Физический смысл понятия электронной корреляции состоит в том, что состояния электронов взаимосвязаны, и электроны находятся дальше друг от друга, чем это описывается волновой функцией Хартри–Фока (записывается как детерминант Слейтера,

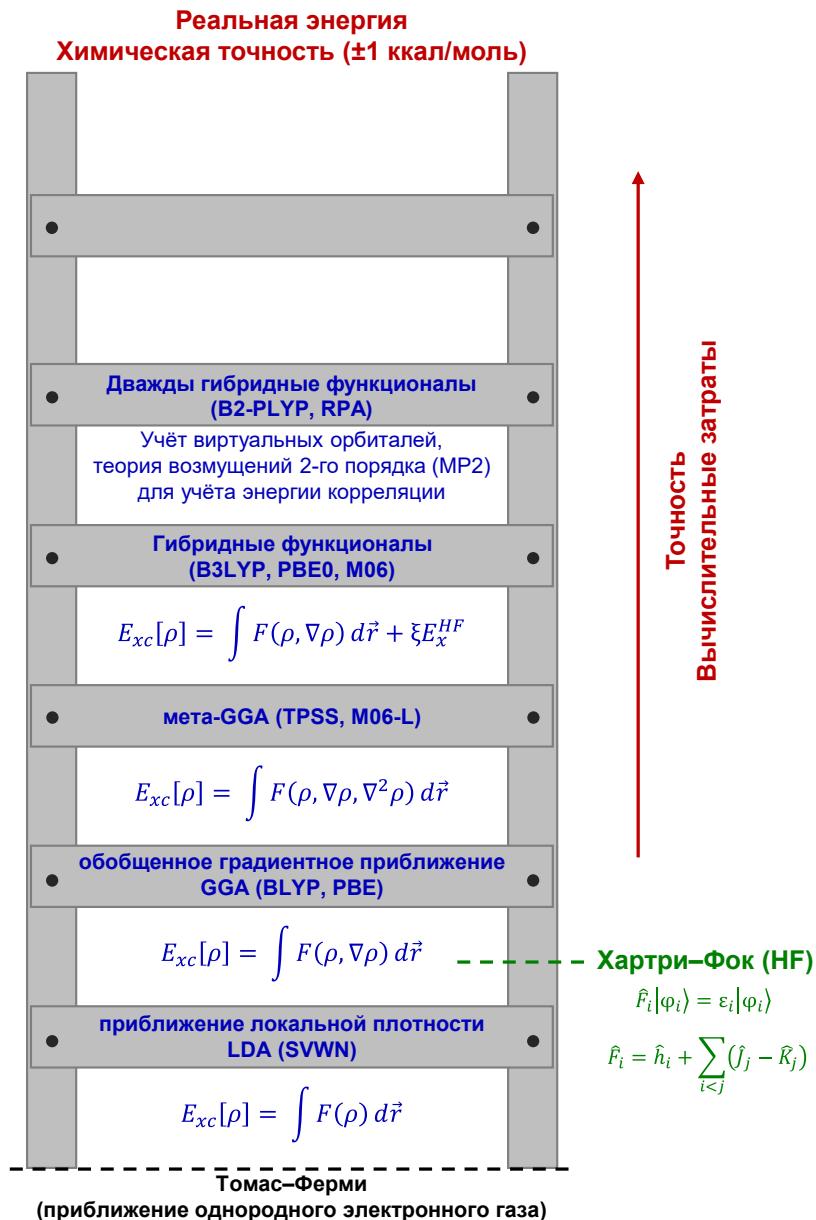


Рисунок 28 – Иерархия приближений в рамках метода DFT [489], описывающих обменно-корреляционный функционал и использующихся для расчёта электронной энергии (в скобках приведены примеры конкретных функционалов); первый уровень – приближение локальной плотности (LDA – local density approximation), обменно-корреляционная энергия E_{xc} описывается как интеграл функции, зависящей от электронной плотности ρ ; второй уровень – обобщенное градиентное приближение (GGA – generalized gradient approximation), дополнительно учитывается зависимость от градиента электронной плотности; третий уровень – функционалы мета-GGA, дополнительно учитывается производные электронной плотности более высоких порядков; четвертый уровень – гибридные функционалы, к функционалам GGA добавляется энергия электронного обмена, рассчитываемая методом Хартри–Фока; пятый уровень – обменно-корреляционные функционалы, учитывающие как занятые, так и виртуальные орбитали

построенный на одноэлектронных орбиталах). Понятие электронного обмена возникает из требования к волновой функции быть антисимметричной относительно перестановки орбиталей. С точки зрения электронной плотности явление корреляции говорит о том, что вероятность нахождения электрона в непосредственной близости к другому электрону должна быть низкой. В методе Хартри–Фока требование антисимметричности волновой функции выполняется, поэтому этот метод точно учитывает обменную часть электронной энергии, но не учитывает корреляционную часть. Как описано выше, в методах DFT имеется отдельное слагаемое $E_{xc}[\rho]$, обменно-корреляционный функционал, для описания этих явлений. Сложность применения методов DFT заключается в определении вида этого слагаемого.

Методы DFT различаются по способу записи обменно-корреляционного функционала $E_{xc}[\rho]$, точный вид которого неизвестен. Для описания иерархии функционалов используют «лестницу Якова» [489] (Рисунок 28), которая ранжирует используемые приближения по их точности, т. е. насколько получаемая с их помощью энергия близка к реальной (также используют термин химическая точность, $1 \text{ ккал} \times \text{моль}^{-1}$). Основной принцип построения иерархии – новый тип функционалов должен включать в себя преимущества предыдущих и дополнительные усложнения, повышающие его точность. В настоящий момент для расчётов методом DFT чаще используют гибридные функционалы (четвёртая ступень на «лестнице Якова»), которые, помимо прочих параметров, включают в себя энергию электронного обмена, точно рассчитываемую методом Хартри–Фока.

Методы DFT позволяют рассчитывать не только электронную энергию системы (вместе с оптимизацией геометрии), но и её спектральные характеристики (частоты колебаний для различных молекулярных связей, химические сдвиги и т. д.), что в свою очередь предоставляет возможность для более надёжной интерпретации экспериментально наблюдаемых ИК- и ЯМР-спектров. Молекулярные колебания рассчитываются в рамках приближения гармонического осциллятора на полуэмпирическом или *ab initio* уровне. Также возможен учёт ангармоничности колебаний [490, 491], что, однако, требует существенно больших вычислительных затрат. Расчёт химических сдвигов ядер ^1H , ^{13}C и ^{27}Al для предполагаемых центров каркаса цеолита и поверхностных интермедиатов предоставляет важную информацию для установления механизмов превращения углеводородов на цеолитных катализаторах [474, 475, 492-495].

2.3.2 Методология расчётов

Кластерные модели металлсодержащих цеолитов

Для расчётов в рамках теории функционала плотности цеолиты ZSM-5 и бета представлялись в виде кластерных моделей, содержащих количество Т-атомов, достаточное для

описания локального окружения активного центра (БКЦ, катион металла) и оптимальное с точки зрения вычислительных затрат (Рисунок 29). Как правило, размер кластера составлял 40–90 Т-атомов. Координаты атомов Si и O в элементарной ячейке цеолитов ZSM-5 и бета, необходимые для построения кластеров, брали из базы цеолитных структур (Database of Zeolite Structures) [229]. Для цеолита ZSM-5 за основу выбрана орторомбическая модификация (*Pnma*), имеющая 12 уникальных кристаллографических позиций для атомов Si. Такая структура является термодинамически стабильной для цеолита ZSM-5 при нормальных условиях [496-498]. Цеолит бета представлен структурой полиморфа А, которая содержит девять неэквивалентных позиций для атомов Si (подробнее см. в разделе 3.2.3). Терминальные координационно ненасыщенные атомы O замещались в кластерах на атомы H, при этом длина связи Si–H составляла 1,47 Å [499].

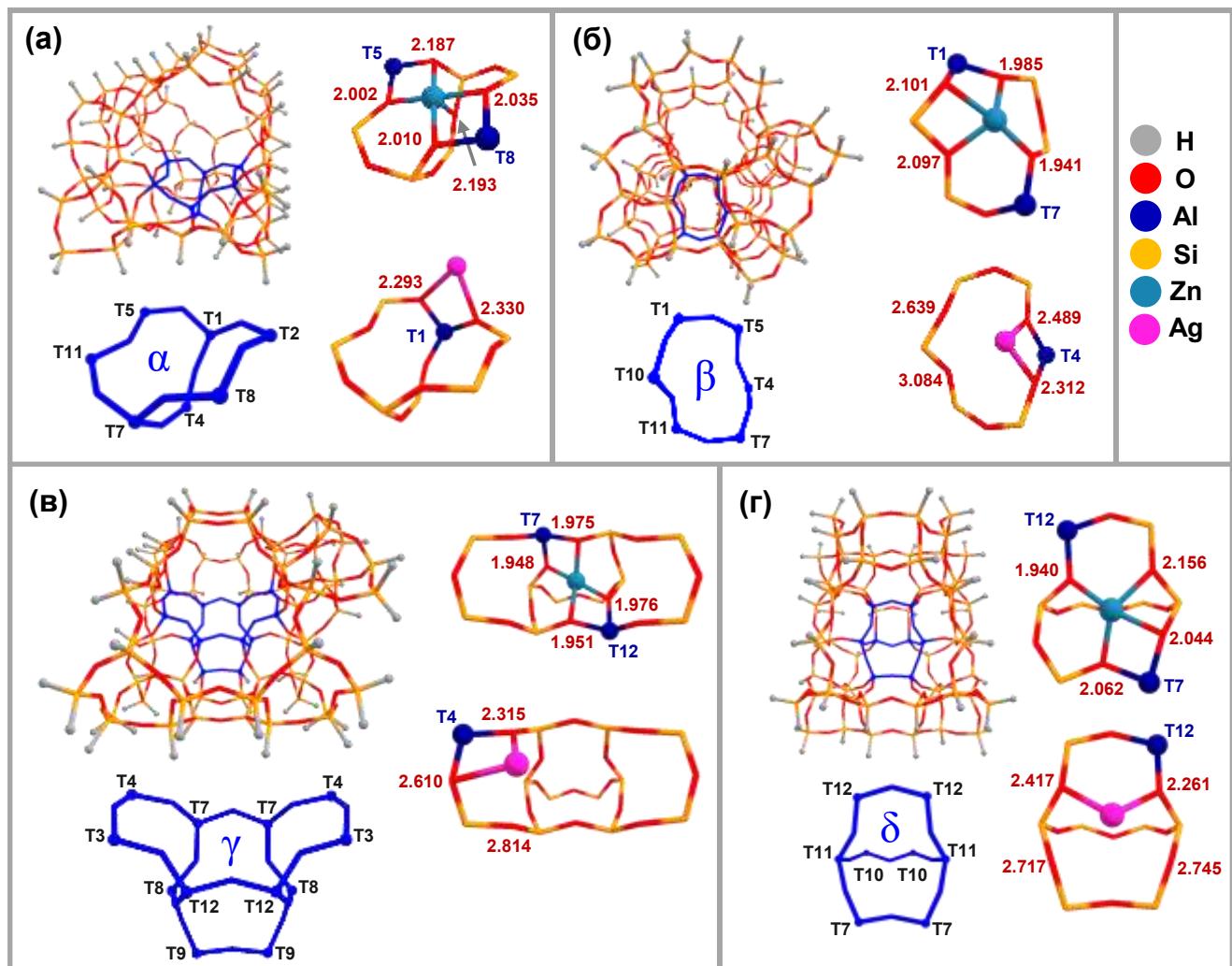


Рисунок 29 – Оптимизированные кластерные модели цеолита ZSM-5, содержащие структурные центры типа α (а), β (б), γ (в), δ (г); расположение одно- и двухзарядных катионов металлов (Ag^+ , Zn^{2+}) в указанных центрах (указаны Т-позиции, в которых располагаются атомы Al, и расстояния в Å до ближайших атомов O каркаса цеолита) [222]

Положения атомов H (их декартовы координаты) фиксировались во время оптимизации геометрии кластера, чтобы избежать нереалистичных искажений структуры цеолита.

Для компенсации заряда внекаркасных катионов (H^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ag^+ , In^+ , InO^+ и т. п.) в каркас цеолита ZSM-5, в конкретные T-позиции, помещали атомы алюминия (Рисунок 29). Выбор расположения атомов Al согласовывали с имеющимися экспериментальными [494, 500-502] и теоретическими [261, 503, 504] данными, в частности метода ^{27}Al ЯМР ВМУ и результатами квантово-химических расчётов относительной стабильности различных конфигураций. Хотя следует отметить, что конкретное расположение атомов Al и как оно зависит от условий синтеза цеолита в каркасе остаются до конца не понятными и являются предметом активных исследований [505, 506]. В случае расположения в кластере двух атомов Al также руководствовались следующими правилами [507-510]: не более одного атома Al в одном пятичленном кольце (пентасильном кольце, структурном элементе каркаса цеолита), два атома Al должны быть разделены минимум двумя атомами Si ($\text{Al}-\text{O}-(\text{Si}-\text{O})_2-\text{Al}$).

Программное обеспечение и параметры расчётов

Квантово-химические расчёты методом теории функционала плотности проводились лично автором при участии к.х.н. А. А. Колганова (TU Delft) и к.х.н. З. Н. Лашинской (ИК СО РАН) с использованием программного пакета ORCA 5.0.1 [511, 512]. Квантово-химические расчёты проводились на оборудовании информационно-вычислительного центра НГУ, а также лабораторного вычислительного кластера “Семёнов” (ИК СО РАН). Использовали стандартный гибридный обменно-корреляционный функционал PBE0 (25 % Хартри–Фоковского обмена) [513]. Учёт Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий производился путём включения дисперсионной поправки D3BJ [514, 515]. Для атомов цеолитного каркаса (Si, Al, O, H) использовали базисный набор 6-31G* [516-518], для внекаркасных атомов металлов (Cu, Zn, Ag, In) и адсорбированных углеводородов – базисный набор def2-TZVP [519, 520]. Также использовали комплексный метод PBEh-3c [521], который включает в себя вариант функционала PBE0 с увеличенной долей Хартри–Фоковского обмена (42 %), базисный набор def2-mSVP, дополнительный базисный набор def2/J [519], поправки gCP [522] и D3BJ [514, 515]. Поиск и оптимизация переходных состояний осуществлялась с помощью процедуры NEB-TS, встроенной в ORCA. Для найденных переходных состояний проверялось наличие только одной мнимой частоты колебания вдоль координаты реакции. Энергетические профили реакций получены в терминах электронной энергии, которые качественно предоставляют такую же картину, как и энергии Гиббса [523, 524]. Расчёты для ионов Cu^{2+} проводили с фиксированной мультиплетностью $2S + 1 = 2$, для ионов Co^{2+} – с мультиплетностью $2S + 1 = 4$, что соответствует стабильному высокоспиновому

состоянию кобальта в цеолитах [525-527]. Обработка вычислительных результатов и визуализация получаемых структур проводились с использованием программы ChemCraft [528].

Расчёт частот молекулярных колебаний

Расчёт колебательных частот ω (в терминах волновых чисел, cm^{-1}) различных углеводородных молекул и фрагментов, включая переходные состояния, осуществлялся с использованием колебательного анализа с частичным гессианом (Partial Hessian Vibrational Analysis). Данный метод анализа включён в программный пакет ORCA. В ходе расчёта частот атомы каркаса цеолита фиксировались и только для внекаркасных атомов допускалось смещение на небольшое расстояние (0,003 Å). Величина ω калибровалась умножением на коэффициент, который получали построением корреляции между экспериментально наблюдаемыми и рассчитываемыми частотами, например, для газообразных углеводородов (Рисунок 30).

Методы NBO и NEDA

Квантово-химические расчеты методами NBO 7.0 (natural bond orbital) [529] и NEDA (natural energy decomposition analysis) [530, 531] проводились к.ф.-м.н. Д. Е. Горбуновым (ИХКиГ) и д.х.н. Д. И. Колоколовым (ИК СО РАН) при участии автора диссертации с использованием программного пакета Gaussian 16 [532]. Применили гибридный обменно-корреляционный функционал B3LYP [513] с базисным набором def2-TZVP [520] и дисперсионной поправкой D3BJ [514, 515]. Для атомов Ag использовали скалярный метод DKH2 с полным электронным базисом

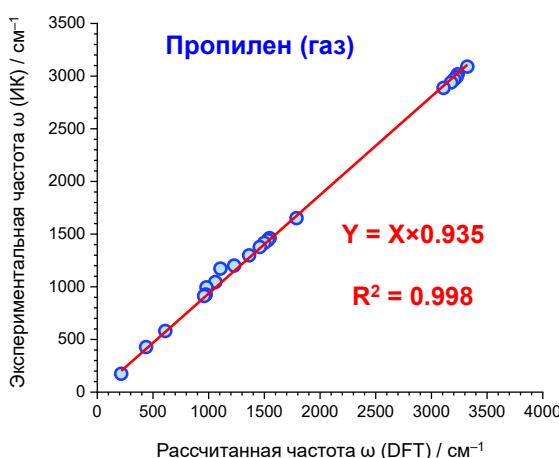


Рисунок 30 – Корреляция между колебательными частотами ω (волновыми числами, cm^{-1}) газообразного пропилена, определяемыми из ИК-спектра [533-535] и по результатам расчёта методом DFT (PBEh-3c); приведено уравнение для последующей калибровки частот

ANO-RCC-VDZ [536] для учёта релятивистских эффектов. Данные методы применялись для анализа орбитальных взаимодействий в π -комплексах пропилена с разными катионами металлов в цеолите ZSM-5. Структуры π -комплексов разделяли на три фрагмента: нейтральная молекула пропилена, внекаркасный катион металла и анионный центр каркаса цеолита. Подробное описание методологии расчётов дано в нашей работе [222]. Результатом расчёта являются величина переноса заряда и энергия стабилизации $E^{(2)}$, вклад в которую дают π - и σ -связывания,

$$E^{(2)} \approx E_{\sigma}^{(2)} + E_{\pi}^{(2)}. \quad (2.7)$$

Величина $E^{(2)}$ является полуколичественной, поэтому для более точного расчёта энергии связи использовали метод NEDA:

$$E_{NEDA} = E_{elec} + E_{CT} + E_{core}, \quad (2.8)$$

где E_{CT} – энергия, связанная с переносом заряда, E_{elec} – энергия электрической природы (кулоновские взаимодействия, поляризация и т. п.), E_{core} – энергия, соответствующая стерическому отталкиванию, обмену и корреляции в рамках DFT.

2.3.3 Расчёт химических сдвигов ядер углерода-13

Как уже отмечалось, спектроскопия ЯМР ВМУ на ядрах ^{13}C является информативным методом изучения механизмов превращения углеводородов на гетерогенных катализаторах. В случае анализа спектров ЯМР поверхностных интермедиатов отнесение наблюдаемых химических сдвигов ^{13}C к конкретным углеводородным частицам и их молекулярным фрагментам является непростой задачей. Одним из решений этой проблемы является расчёт химических сдвигов углерода-13 для предполагаемых углеводородных частиц с помощью методов квантовой химии, например DFT. Однако, единого подхода к проведению таких расчётов не существует. Также непонятно, какова точность методов DFT в данном случае. Для ответа на эти вопросы нами было проведено соответствующее исследование (автором диссертации совместно с к.х.н. А. А. Колгановым, TU Delft), результаты которого опубликованы в работах [217, 537] и частично в кандидатской диссертации А. А. Колганова.

В качестве тестовых моделей выбрали метоксидные частицы (метанол и различные метокси-группы), образующиеся из метана на поверхности цеолитов H-ZSM-5 и Cu/ZSM-5, а также цинкалкильные и цинкаллильные частицы, обнаруживаемые методом ^{13}C ЯМР ВМУ на поверхности цеолита Zn/BEA в ходе превращения пропана. Были опробованы два подхода к расчёту величины химического сдвига ядер углерода-13. Первый из них состоял в оптимизации периодической структуры цеолита в рамках DFT (программный пакет VASP 5.3.5 [538],

функционал PBE [539], поправка D3BJ [514, 515], базисный набор на основе плоских волн) с последующим расчётом величины химического сдвига. В рамках второго подхода после оптимизации периодической структуры цеолита из неё вырезали небольшой кластер, описывающий локальное окружение модельного углеводородного фрагмента, и оптимизировали его геометрию методом DFT с использованием гибридного функционала PBE0 [540], поправки D3BJ [514, 515], базисного набора 6-31G* [516-518] для атомов каркаса цеолита (Si, Al, O) и def2-TZVP [519, 520] для внекаркасных атомов (H, C, Cu, Zn). Далее проводили расчёт величины химического сдвига для оптимизированного кластера.

Метод GIAO [541] использовали для расчёта константы экранирования $\sigma(^{13}\text{C})$, которую можно в дальнейшем перевести в величину химического сдвига $\delta(^{13}\text{C})$ по формуле

$$\delta = \sigma_{ref} - \sigma + \delta_{ref}, \quad (2.9)$$

где σ_{ref} и δ_{ref} – константа экранирования (расчитывается методом DFT) и химический сдвиг (определяется экспериментально) выбранного стандарта, например, ТМС ($\delta(^{13}\text{C}) = 0$ м. д.). Альтернативным способом получения величины $\delta(^{13}\text{C})$ является метод калибровки (линейной регрессии) [542], который является предпочтительным в случае большого диапазона рассчитываемых сдвигов. В этом случае производится расчёт величин $\sigma(^{13}\text{C})$ для набора соединений с экспериментально определённым сдвигом $\delta(^{13}\text{C})$ (Рисунок 32), что позволяет установить корреляцию между двумя величинами как

$$\delta = k \times \sigma + b, \quad (2.10)$$

где k и b – параметры, определяемые путём линейной аппроксимации. В идеальном случае коэффициент k должен быть равен -1 , а b равно σ_{ref} [543], но из-за систематических ошибок, присутствующих в методах DFT, параметр k , как правило, отклоняется от значения -1 . Точность метода DFT проверили на основе результатов, полученных с помощью разных гибридных и мета-GGA функционалов (PBE0 [540], ωB97X [544], TPSS0 [545], M062X [546], TPSS [547] и т. д.) и базисных наборов aug-cc-pVDZ [548], cc-pVTZ [548-550] и pcseg-2 [551]. Величины $\delta(^{13}\text{C})$, получаемые для различных углеводородных интермедиатов на поверхности цеолитов H-ZSM-5, Cu/ZSM-5 и Zn/BEA, сравнивались с экспериментально наблюдаемыми.

В результате проведенных расчётов установлено, что подход, включающий оптимизацию небольшого кластера на более высоком уровне теории, даёт более точный результат по сравнению с результатом, полученным на основе только периодической модели цеолита (Рисунок 31). Показано также, что на точность получаемых значений химического сдвига углерода-13 влияют

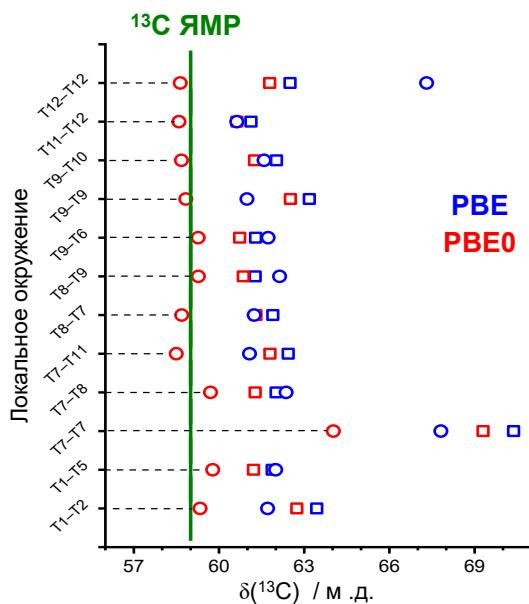


Рисунок 31 – Величина химического сдвига $\delta(^{13}\text{C})$, рассчитываемая методами DFT для метоксидного интермедиата на поверхности цеолита H-ZSM-5; вертикальная зеленая линия показывает экспериментальное значение $\delta(^{13}\text{C})$, определяемое методом ^{13}C ЯМР ВМУ; функционал PBE – синий цвет, функционал PBE0 – красный цвет; круг – расчёт с оптимизацией малого кластера, описывающего локальное окружение интермедиата, квадрат – расчёт на основе периодической структуры цеолита

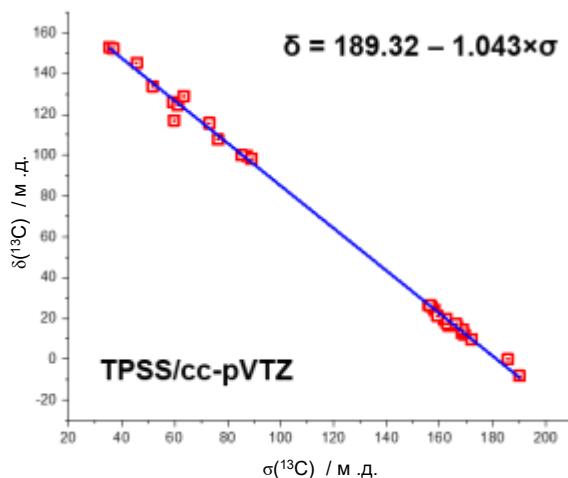


Рисунок 32 – Корреляция между величиной $\sigma(^{13}\text{C})$, рассчитываемой методами DFT, и экспериментально определённым химическим сдвигом $\delta(^{13}\text{C})$ для следующего набора соединений: ТМС, C₂–C₄ алкены, пропан, диаллилцинк, ди(2-метилаллил)цинк и т. п.

следующие факторы. Выбранная модель кластера, которая описывает локальное окружение углеводородного фрагмента, влияет как $\pm 0,9$ м. д. (Рисунок 31). В зависимости от использованного обменно-корреляционного функционала точность расчёта величины химического сдвига составляет $\pm 1,5$ м. д. (Рисунок 31, Таблица 8). Продемонстрировано, что комбинация TPSS/cc-pVTZ даёт наиболее точный и быстрый, с точки зрения затрачиваемого времени, результат для углеводородных частиц на цеолите Zn/BEA. Для метоксидных частиц на поверхности цеолитов H-ZSM-5 и Cu/ZSM-5 предпочтительным методом расчёта сдвигов является PBE0/aug-cc-pVDZ. При этом точность расчёта снижается ($\pm 3,3$ м. д.) для структур, содержащих атомы меди.

Таким образом, в рамках диссертационной работы разработан методологический подход к предсказанию химических сдвигов ^{13}C для углеводородных интермедиатов, образующихся на поверхности металл-модифицированных цеолитов, с использованием метода теории функционала плотности. Предложена оптимальная схема расчёта величин сдвигов с наименьшими затратами вычислительных и временных ресурсов и приемлемой точностью.

Таблица 8 – Величины химического сдвига $\delta(^{13}\text{C})$, определяемые экспериментально методом ^{13}C ЯМР ВМУ и рассчитываемые методами DFT, для частиц метилцинка и π -комплекса пропилена с катионом Zn^{2+} на поверхности цеолита Zn/BEA

Метод расчёта	Величина $\delta(^{13}\text{C})$ / м. д.			
	Метилцинк		π -Комплекс пропилена с катионом Zn^{2+}	
	$-\text{Zn}-\text{CH}_3$	$=\text{CH}_2$	$=\text{CH}-$	$-\text{CH}_3$
PBE0/aug-cc-pVDZ	-13	111	168	23
PBE0/cc-pVTZ	-14	110	167	23
PBE0/pcsSeg2-	-14	110	167	23
TPSS0/cc-pVTZ	-15	109	166	23
TPSS0/pcSseg-2	-15	108	165	23
ω B97X/cc-pVTZ	-13	109	165	23
TPSS/cc-pVTZ	-17	109	166	23
TPSS/pcsSeg-2	-15	108	165	22
M062X/cc-pVTZ	-11	114	166	22
^{13}C ЯМР ВМУ	$-19 \div -21$	$109 \div 110$	$165 \div 170$	$19 \div 20$

Заключение к Главе 2

В данной главе описаны методы ЯМР ВМУ, ИК-спектроскопии и теории функционала плотности, которые использовались для изучения механизмов превращения углеводородов на металл-модифицированных цеолитах бета и ZSM-5. Приведены параметры записи спектров ЯМР и ИК, проведения квантово-химических расчётов. Важно отметить, что в диссертационной работе указанные методы применялись в комплексе, что позволяет получать наиболее детальную и надежную информацию об изучаемых механизмах. В работе применялись уникальные экспериментальные подходы, включающие изготовление высокосимметричных ЯМР-ампул, разработку и создание цельнопаянных стеклянных систем и специализированных спектроскопических ячеек (кювет). В рамках работы над диссертацией разработан метод измерения концентрации БКЦ цеолитов с использованием метода ^1H ЯМР ВМУ и внутреннего стандарта. Продемонстрирована высокая точность данного метода. Предложен методологический подход к предсказанию химических сдвигов ядер ^{13}C для углеводородных интермедиатов, образующихся на поверхности Zn- и Cu-модифицированных цеолитов, с использованием квантово-химических расчётов в рамках теории функционала плотности. Таким образом, результаты, представленные в данной главе, вносят заметный вклад в развитие и создание новых подходов к изучению механизмов гетерогенных каталитических превращений углеводородов с использованием спектроскопии ЯМР высокого разрешения в твёрдом теле, ИК-спектроскопии и квантово-химических расчётов. В результате применения указанных методов и подходов в данной работе удалось установить основные принципы и особенности каталитического действия цеолитов, модифицированных Cu, Zn, Ag, In, что подробно описано в следующих главах.

Глава 3. Активация и превращение метана на металл-модифицированных цеолитах

Метан, являясь доступным природным ресурсом [552, 553], имеет огромный потенциал в качестве недорогого сырья для химической промышленности [554]. Создание технологии, которая бы обеспечила прямое каталитическое превращение метана в ценные химические продукты, является важной задачей для современной науки [156, 555-563]. Селективная низкотемпературная конверсия метана в метanol [564, 565], уксусную кислоту [223, 566, 567] и ароматические соединения [568-570] на металл-модифицированных цеолитных катализаторах рассматривается как перспективная альтернатива высокотемпературным и энергозатратным процессам, таким как производство синтез-газа [554]. Поэтому каталитические свойства металл-модифицированных цеолитов применительно к активации и превращению метана являются темой многих современных фундаментальных и прикладных исследований. В данной главе приводятся результаты исследования механизмов активации и превращения метана на цеолитах ZSM-5 и бета, модифицированных Cu, Zn, Ag, In.

3.1 Си-содержащий цеолит ZSM-5

3.1.1 Механизм активации метана с участием ионов Cu²⁺

Известно, что фермент метанмонооксигеназа, содержащий медь-кислородные центры, способен окислять метан в метanol с селективностью 100 % при комнатной температуре [571, 572]. Этот факт натолкнул исследователей на идею изучить свойства Си-содержащих цеолитов [105], способность которых активировать и превращать метан в метanol при относительно невысоких температурах (< 250 °C) впервые показана в работе [573]. Постсинтетическое модифицирование позволяет вводить в поры цеолитов Си-содержащие частицы различной природы: ионы меди [574], многоядерные оксо-кластеры [251, 575], линейные CuO-подобные цепочки [576]. В настоящий момент показано, что активировать метан могут медные частицы следующих типов: ионные центры $[Cu^{2+}-OH]^+$, $[Cu^{2+}O]^+$ и Cu^{2+} [161, 162, 266], биядерные $[Cu_2(\mu-O)]^{2+}$ [160] и трёхядерные $[Cu_3(\mu-O)_3]^{2+}$ [111, 112, 162, 164] оксо-кластеры. Реакционная способность частиц типа $[Cu_3(\mu-O)_3]^{2+}$ – предмет интенсивных исследований [16, 115, 577, 578]. Считается, что наличие внекаркасного (т. е. не принадлежащего каркасу цеолита) кислородсодержащего лиганда – является ключевым фактором, объясняющим свойства медных частиц [112, 161, 164, 579]. Однако в работах [253, 254, 266] обнаружено, что метан также активируется и на цеолитах, содержащих ионы Cu^{2+} , не имеющие лигандов. Механизм активации молекул метана с участием ионов меди(II) неизвестен и, поэтому, стал предметом исследования в рамках данной диссертационной работы.

Эксперименты осуществлялись с использованием цеолита $\text{Cu}^{2+}/\text{H-ZSM-5}$, характеристики которого приведены в разделе 1.2.1 (серия MFI-2). Причём образец цеолита специально не обрабатывали кислородом после активации в условиях динамического вакуума при 673 К, что исключает формирование оксо-кластеров $[\text{Cu}_3(\mu-\text{O})_3]^{2+}$. На цеолит адсорбировали метан и с помощью методов ЭСДО, ЭПР, ^{13}C ЯМР КП/ВМУ наблюдали, как изменяется состояние медных центров, ионов Cu^{2+} , и какие интермедиаты образуются на поверхности катализатора. Далее следует описание полученных результатов и их интерпретация, опубликованные в работе [221].

Адсорбция метана на образец $\text{Cu}^{2+}/\text{H-ZSM-5}$ при комнатной температуре (296 К) приводит к изменениям в электронном спектре (ЭСДО) цеолита: интенсивность полос d-d перехода Cu^{2+} на 13900 см^{-1} и ППЗ лиганд-метал $\text{O}^{2-}-\text{Cu}^{2+}$ на 44200 см^{-1} увеличивается и появляется дополнительная полоса на 32000 см^{-1} (Рисунок 33а). После прогрева образца при 523 К в течение 1 ч интенсивность всех наблюдаемых полос снижается. В соответствующих спектрах ЭПР (Рисунок 33б) после адсорбции метана происходит небольшое уширение наблюдаемых сигналов, а после прогрева образца интенсивность спектра снижается более чем в пять раз. Число детектируемых спинов при этом падает с 120–130 до 20–25 моль/г. Изменения в спектрах ЭСДО и ЭПР после адсорбции метана $\text{Cu}^{2+}/\text{H-ZSM-5}$ на цеолит при 296 К говорит об изменении симметрии лигандного окружения ионов Cu^{2+} . Это свидетельствует о вхождении метана в первую

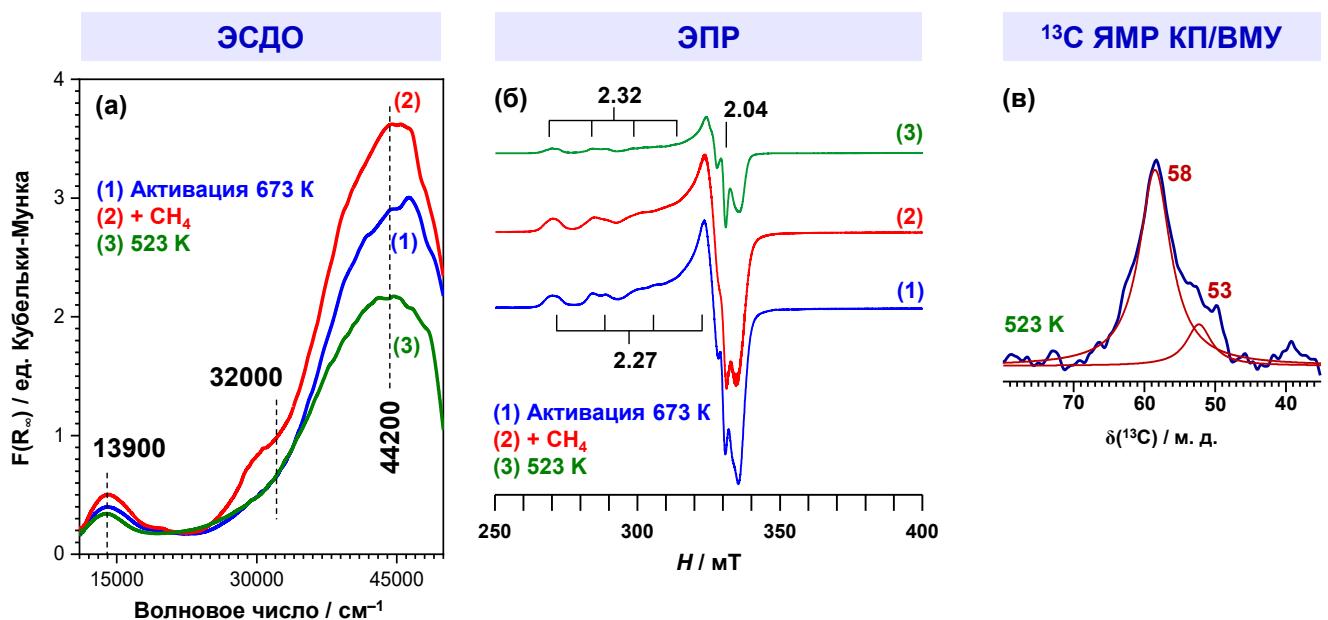


Рисунок 33 – Данные методов ЭСДО (а) и ЭПР (б) для цеолита $\text{Cu}^{2+}/\text{H-ZSM-5}$ до и после адсорбции метана, прогрева при 523 К в течение 1 ч; спектры ЯМР КП/ВМУ на ядрах ^{13}C метоксидных интермедиатов на поверхности цеолита $\text{Cu}^{2+}/\text{H-ZSM-5}$, образующихся из метана- ^{13}C при 523 К (в)

координационную сферу медных центров и относительно сильной адсорбции алкана на ионах Cu²⁺. Ранее образование адсорбционных комплексов метана с центрами Cu²⁺ наблюдалось методами ¹H HYSCORE [266] и ИК-спектроскопии [253, 266]. Таким образом, данные методов ЭСДО и ЭПР, описанные выше, подтверждают и дополняют эти результаты. Образование таких адсорбционных комплексов приводит к сильной поляризации связи C–H в молекуле метана [141, 580], что обеспечивает активацию и дальнейшее химическое превращение алкана. Уменьшение интенсивности спектров ЭПР и ЭСДО после реакции при 523 К напрямую указывает на участие ионов Cu²⁺ в превращении метана, в результате которого катионы меди восстанавливаются.

Методом ¹³C ЯМР КП/ВМУ обнаружено, что химическая активация метана на цеолите Cu²⁺/H-ZSM-5 при 523 К приводит к образованию двух метоксидных интермедиатов. В соответствующем спектре (Рисунок 33в, полные спектры см. в Приложении 1) наблюдаются два сигнала на 53 и 58 м. д. Такие химические сдвиги являются типичными для поверхностных групп O–CH₃. Ранее нами установлена природа этих интермедиатов, что подробно описано в работах [254, 266, 537] и кандидатской диссертации А. А. Колганова (TU Delft). Сигнал на 58 м. д. относится к связанной с каркасом цеолита метильной группе, фрагмент Si–O(CH₃)–Al. Второй сигнал на 53 м. д. относится к молекуле метанола, адсорбированного на БКЦ цеолита.

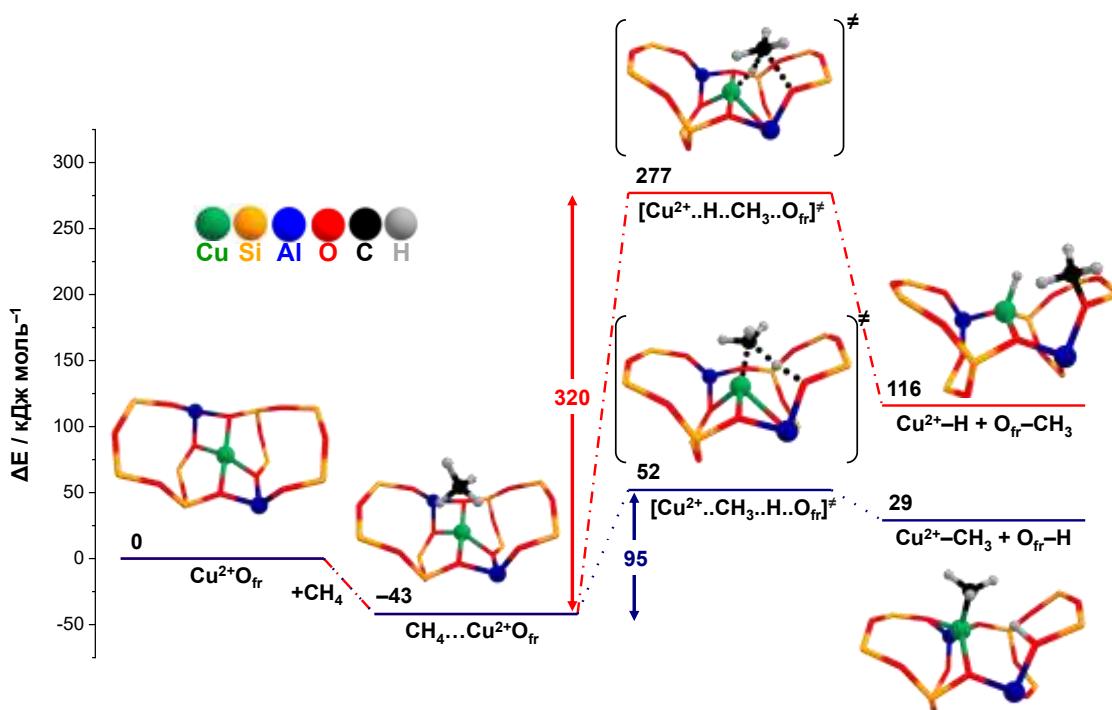


Рисунок 34 – Возможные пути диссоциации связи C–H в метана на изолированных ионах Cu²⁺ в цеолите ZSM-5; O_{fr} обозначает один из центров Si–O[−]–Al цеолита, на котором располагается катион меди(II)

Полученные данные говорят, что, действительно, метан активируется с участием ионов Cu²⁺ и превращается в метокси-подобные поверхностные частицы.

Напомним, что в цеолите Cu²⁺/H-ZSM-5 ионы меди(II) присутствуют в виде изолированных (расстояние между ионами > 7 Å) и парных (4–7 Å) центров. Поэтому имеет смысл рассмотреть возможные механизмы активации метана с участием обоих типов центров. Для установления механизмов активации метана провели квантово-химические расчёты возможных реакционных путей методом DFT (клuster цеолита 34–40 Т-атомов, PBE0, D3BJ, 6-31G* (Si, Al, O) и def2-TZVP (Cu, C, H)).

Предполагается, что активация и превращение метана, т. е. разрыв связи С–Н, на медных катионных центрах в цеолите может проходить путём гетеролитического разрыва (Рисунок 4) с образованием либо метоксида Si–O(CH₃)–Al и гидрида меди (карбениевый путь) [266], либо БКЦ Si–O(H)–Al и частицы Cu–CH₃ (алкильный путь) [581]. Проведённые нами расчёты показывают

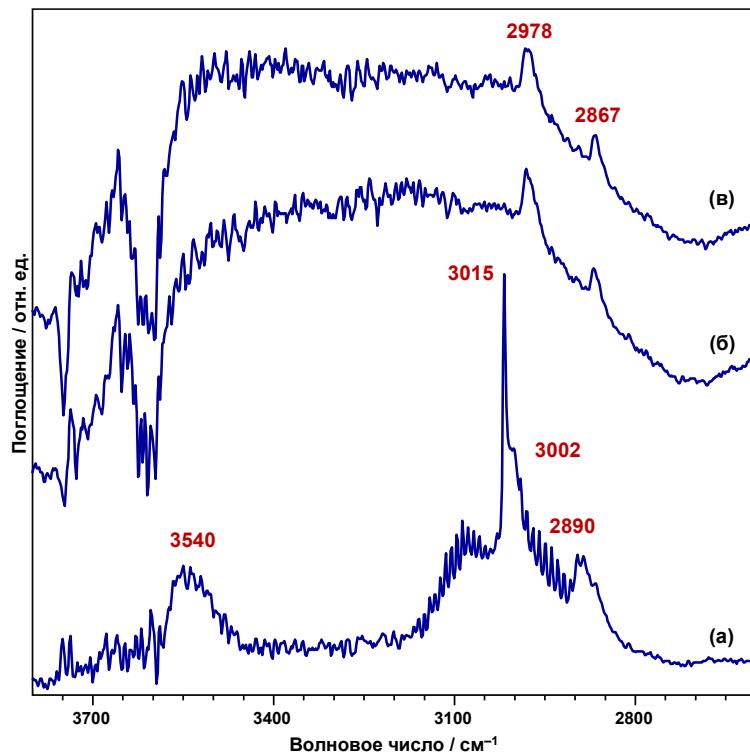


Рисунок 35 – ИК-Фурье спектры метана (а) и метоксидных интермедиатов (б, в), адсорбированных на поверхности цеолита Cu²⁺/H-ZSM-5; давление метана в ячейке – 65 мбар, метан откачен с цеолита при 296 К (б) и 373 К (в); 3002 и 2890 см⁻¹ – валентные колебания ν₃ и ν₁ связи С–Н в метане, адсорбированном на БКЦ [141], 3540 см⁻¹ – валентное колебание ν_{OH} групп Si–O(H)–Al, возмущенное при адсорбции метана, 3075, 3015, 2920 см⁻¹ – ν_{CH} газообразного метана, 2978 и 2867 см⁻¹ – ν_{CH} метокси-групп O–CH₃ [111, 165]

(Рисунок 34), что диссоциация связи C–H на ионом центре Cu²⁺ в цеолите ZSM-5 по карбениевому пути является невыгодным путём с энергией активации 320 кДж/моль. С другой стороны, алкильный путь имеет энергетический барьер 95 кДж/моль. Согласно этому результату, активация метана должна проходить с образованием частиц Cu–CH₃ и БКЦ. Однако методом ¹³C ЯМР КП/ВМУ обнаружено образование только метоксидных интермедиатов (Рисунок 33в). Это может быть связано с парамагнитным эффектом катионов меди(II), который вызывает уширение и сдвиг сигнала от групп Cu–CH₃. Типичное значение химического сдвига для металл-метильных групп лежит в диапазоне от –40 до 0 м. д. [582]. Принимая это во внимание, был проведён дополнительный эксперимент с использованием метода ИКС (Рисунок 35). В ИК-спектре цеолита Cu²⁺/H-ZSM-5 после реакции метана при 523 К и удаления непрореагированного алкана наблюдаются только полосы поглощения на 2978 и 2867 см^{–1}, отнесенные ранее к метоксигруппам [111, 165]. Полосы, которые можно было бы отнести к медь-метильным частицам (например, как для групп Zn–CH₃ [141]) обнаружено не было. Таким образом, принимая во внимание данные методов ИКС и ¹³C ЯМР КП/ВМУ можно предположить, что активация метана с участием изолированных катионов меди(II) в действительности не происходит и должна

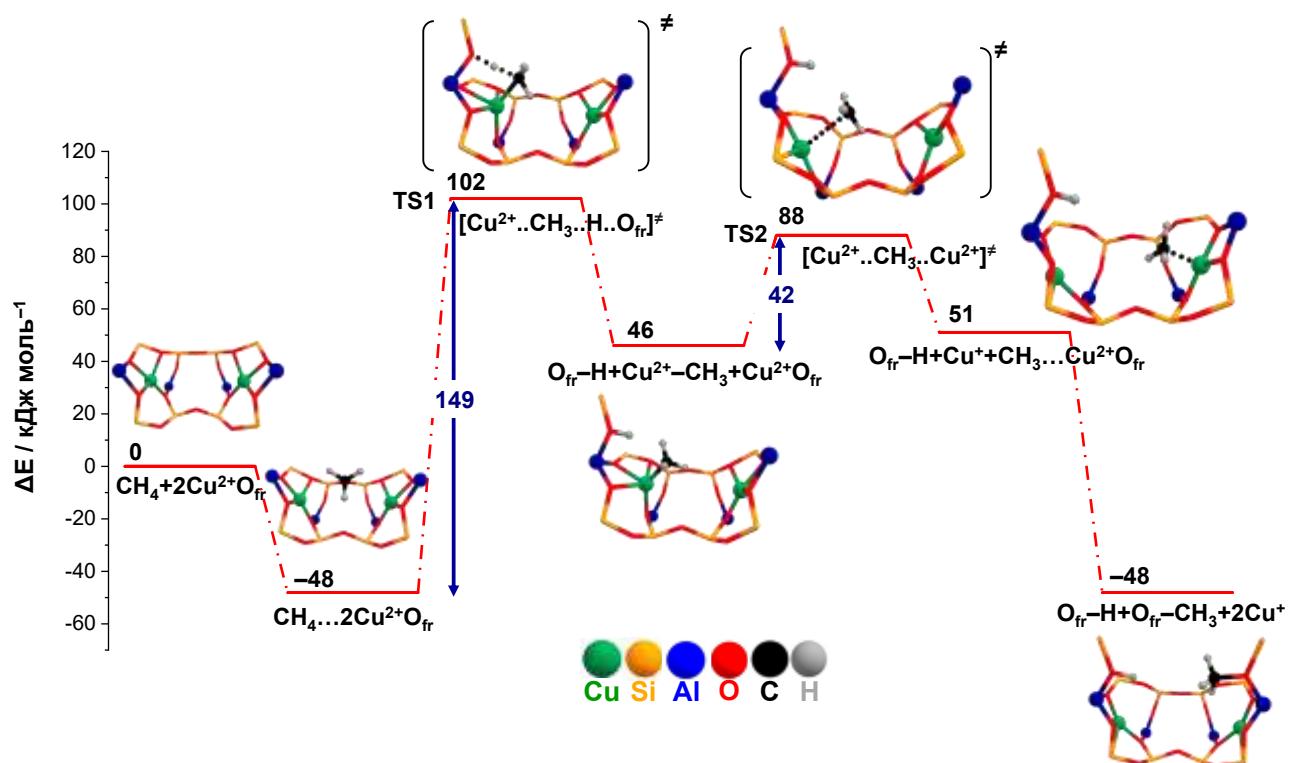


Рисунок 36 – Возможный путь диссоциации связи C–H в метане на парных центрах Cu²⁺ в цеолите ZSM-5; O_{fr} обозначает один из центров Si–O[–]–Al цеолита, на котором располагается катион меди(II)

осуществляться альтернативным способом, например, на парных центрах Cu²⁺.

Активация метана с участием парных катионных центров ранее в литературе не рассматривалась. Возможный реакционный путь (Рисунок 36) проанализирован нами с помощью метода DFT впервые. В оптимизированной модели цеолита ZSM-5 два центра Cu²⁺ располагаются на расстоянии 6,1 Å. Согласно полученным результатам, первый шаг превращения метана – адсорбция на парном катионном центре (–48 кДж/моль) с последующим разрывом связи C–H с участием одного из катионов меди(II) и образованием частицы медь-метила и БКЦ. Активационный барьер для этой стадии составляет 149 кДж/моль (TS1), что выше, чем в случае диссоциации метана на изолированном центре Cu²⁺ (95 кДж/моль). Это, по-видимому, связано со стерическими затруднениями, которые ограничивают реакционное пространство, доступное метану на парном центре. Далее происходит разрыв связи Cu–C в медь-метиле (TS2) с переносом электрона от атома углерода на атом меди, который при этом восстанавливается до состояния Cu⁺, и образованием метильного радикала. Данный шаг имеет сравнительно небольшой барьер 42 кДж/моль. Образовавшийся метильный радикал мигрирует и стабилизируется на втором центре Cu²⁺. Такое состояние лежит относительно высоко по энергии и является метастабильным. Поэтому метильный радикал отдает свой электрон атому меди, который также восстанавливается до состояния Cu⁺, и присоединяется к рядом расположенному центру Si–O[–]–Al с образованием метоксида Si–O(CH₃)–Al. Полученные результаты описывают механизм активации и превращения метана на парном катионном центре, который приводит к образованию поверхностной метокси-группы, БКЦ и восстановлению катионов Cu²⁺ до Cu⁺.

Подтверждается ли обнаруженный механизм активации метана экспериментально? Во-первых, такой механизм предсказывает образование поверхностных метокси-частиц, что, действительно, наблюдается методами ¹³C ЯМР КП/ВМУ (Рисунок 33в) и ИКС (Рисунок 35). Также данный механизм активации должен приводить в восстановлению Cu²⁺ в Cu⁺, что соответствует данным ЭСДО и ЭПР (Рисунок 33а,б). Кроме того, сравнение электронных спектров цеолита Cu²⁺/H-ZSM-5 до и после реакции с метаном (Рисунок 33а) показывает, что интенсивность полосы 44200 см^{–1} (относится к ионам Cu²⁺) уменьшается примерно в 1,4 раза в результате восстановления меди(II). Другими словами, около 29 % центров Cu²⁺ (60 мкмоль/г) принимают участие в реакции. Согласно установленному механизму, на образование одной метокси-группы расходуется два иона Cu²⁺, которые восстанавливаются. Соответственно, при превращении 60 мкмоль/г ионов Cu²⁺ должно образоваться 30 мкмоль/г метоксида. Количественная оценка выхода метокси-частиц на основе спектров ¹³C ЯМР ВМУ (Приложение 1) показывает образование 24 мкмоль/г поверхностного метоксида при температуре 523 К (начальная концентрация метана – 300 мкмоль/г, относительная интегральная интенсивность сигнала на

58 м. д. – 8 %). Таким образом, предлагаемый механизм активации метана (Рисунок 36) хорошо согласуется с экспериментальными данными.

Дальнейший путь превращения метоксида в метанол также проанализировали методом DFT (Рисунок 37). Реакционный путь инициируется добавлением воды, которая взаимодействует с группой Si–O(CH₃)–Al. Этот шаг характеризуется активационным барьером 117 кДж/моль (TS3) и промежуточной стабилизацией молекулы метанола в виде катиона [CH₃OH₂]⁺, который метастабилен и далее безактивационно превращается (депротонируется) в молекулу метанола. Метанол адсорбируется на образующемся БКЦ и может быть десорбирован при добавлении второй молекулы воды, что согласуется с экспериментальными данными из работы [583].

Таким образом, после активации и превращения метана в метанол начальное состояние медьсодержащего центра изменяется и представляет собой два иона Cu⁺ и два новых БКЦ. Поэтому мы, во-первых, проверили являются ли центры Cu⁺ активными. Для этого цеолит Cu²⁺/H-ZSM-5 сперва обработали водородом (200 мбар, 473 К, 1 ч), чтобы восстановить катионы меди(II). Методом ЭПР зафиксировали падение интенсивности резонанса от ионов Cu²⁺ в 1,5 раза. Рисунок 38а показывает спектры ¹³C ЯМР КП/ВМУ, полученные для восстановленного цеолита Cu⁺/H-ZSM-5 после реакции с метаном-¹³C. Видно, что интенсивность сигнала от метокси-частиц существенно ниже, чем для образца Cu²⁺/H-ZSM-5 (Рисунок 33в). Этот результат показывает, что ионы Cu⁺ не способны активировать метан.

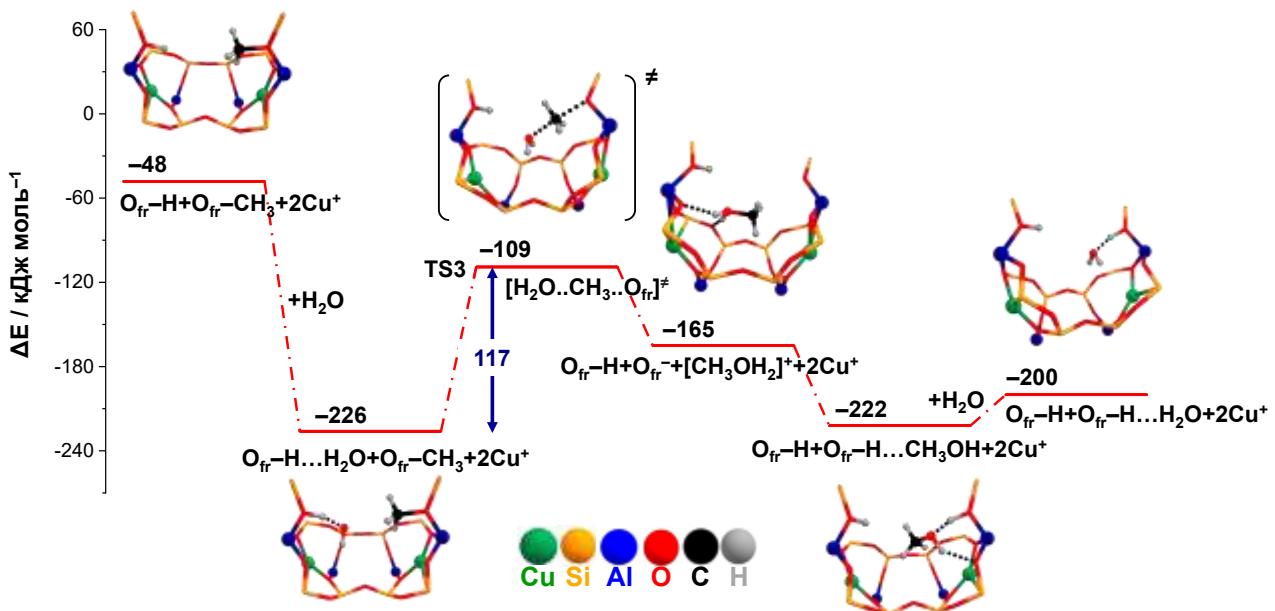


Рисунок 37 – Возможный путь превращения метоксида Si–O(CH₃)–Al, образующегося из метана на парных центрах Cu²⁺ в цеолите ZSM-5, в метанол; O_{fr} обозначает один из центров Si–O[–]–Al цеолита, на котором располагается катион меди(II)

Во-вторых, проверили можно ли превратить центры Cu^+ в активные Cu^{2+} . Известно, что регенерация медных частиц в цеолитах может быть осуществлена путём окисления в присутствии кислорода [118, 584] или воды [111], хотя ряд авторов [585-587] ставит под сомнение возможность использования воды в качестве окислителя. Была проведена серия соответствующих экспериментов, а методы ^1H ЯМР ВМУ и ЭПР использовались для наблюдения за состоянием цеолита и медных центров. Полученные результаты (Рисунок 38б,в) показывают, что после реакции с метаном происходит восстановление центров Cu^{2+} и образуются дополнительные БКЦ: интенсивность резонанса от спинов меди(II) снижается в спектре ЭПР, возрастаёт интенсивность сигнала на 3,9 м. д. от групп Si–O(H)–Al в спектре ^1H ЯМР ВМУ. Следует отметить, что образование БКЦ в ходе активации метана является ещё одним подтверждением механизма, установленного с помощью метода DFT (Рисунок 36). Далее цеолит после реакции с метаном обработали либо кислородом при температуре 773 К, либо парами воды

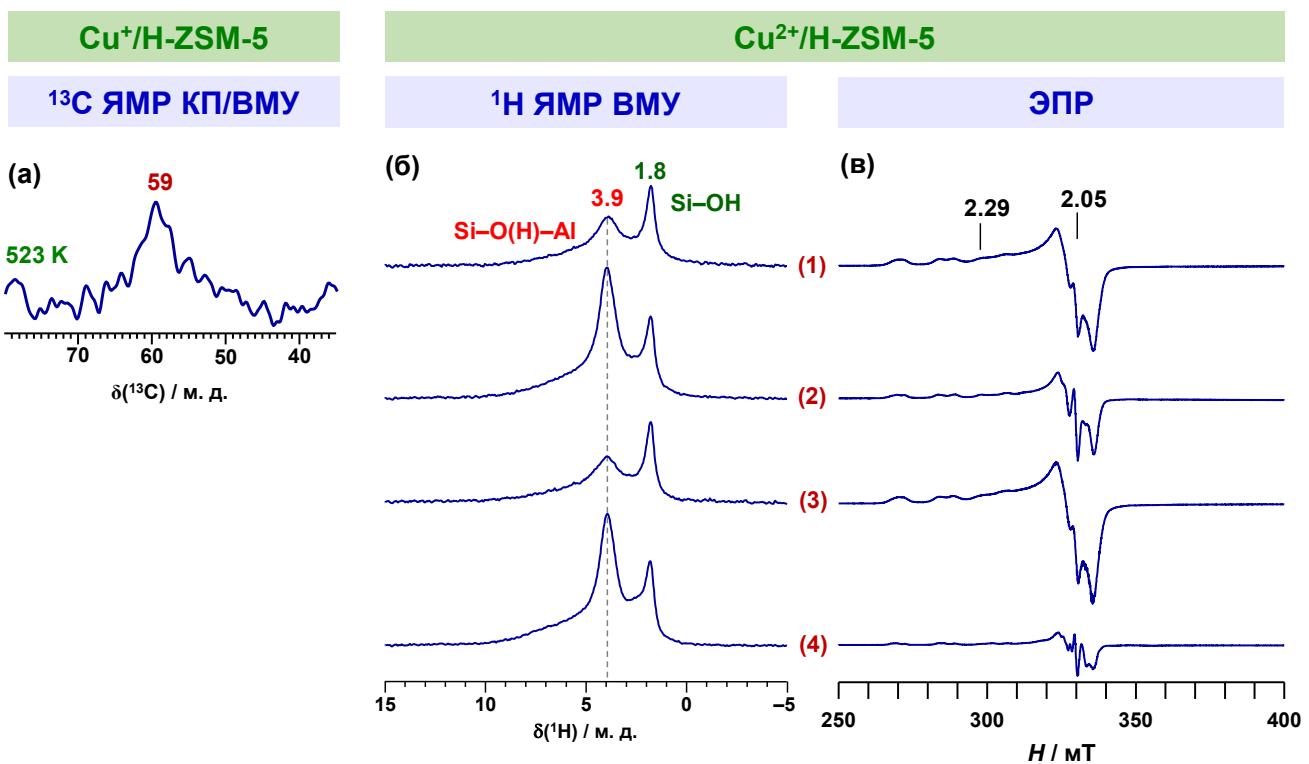


Рисунок 38 – Спектр ЯМР КП/ВМУ на ядрах ^{13}C метоксидных интермедиатов, образовавшихся из метана- ^{13}C на цеолите $\text{Cu}^+/\text{H-ZSM-5}$ при температуре 523 К (а); спектры ЯМР ВМУ на ядрах ^1H (б) и ЭПР (в) цеолита $\text{Cu}^{2+}/\text{H-ZSM-5}$: (1) активированный образец, (2) после реакции с метаном при 523 К в течение 1 ч, после последующей обработки кислородом при 773 К в течение 30 мин (3) или водой при 473 К в течение 1 ч (4); перед записью спектров избыток метана, кислорода или воды удаляли с цеолита откачкой под вакуумом

при температуре 473 К. Полученные данные свидетельствуют о том, что цеолит после обработки кислородом возвращается в исходное состояние в терминах концентрации спинов Cu^{2+} и БКЦ. С другой стороны, обработка водой не позволяет регенерировать начальное состояние катализатора: число БКЦ не изменяется, а концентрация Cu^{2+} немного снижается по сравнению с цеолитом после реакции с метаном. Полученные результаты говорят о том, что ионы Cu^{2+} можно регенерировать, причём в качестве окислителя необходимо использовать кислород.

Таким образом, данные методов ЭСДО, ЭПР, ИКС, ^{13}C ЯМР КП/ВМУ, полученные для превращения метана на цеолите $\text{Cu}^{2+}/\text{H-ZSM-5}$, показывают, что ионы Cu^{2+} , не имеющие кислородсодержащих лигандов, способны активировать метан с образованием поверхностных метоксидных частиц. Механизм активации метана с участием изолированных и парных центров Cu^{2+} установлен с использованием квантово-химических расчётов методом DFT. Показано, что алкильный путь диссоциации связи C–Н в метане с участием ионов Cu^{2+} является энергетически более выгодным по сравнению с карбениевым путём. Однако, согласно экспериментальным данным, алкильный путь активации реализуется только для парных центров Cu^{2+} . Образующиеся частицы меди-метила претерпевают дальнейшее превращение в более стабильные метокси-частицы. Интермедиатом такого превращения является метильный радикал. Центры Cu^{2+} при этом восстанавливаются до состояния ионов Cu^+ , которые не способны активировать метан. Дополнительные эксперименты по регенерации цеолита $\text{Cu}^+/\text{H-ZSM-5}$ показали, что исходное активное состояние Cu^{2+} может быть восстановлено путём окислительной обработки молекулярным кислородом при 773 К.

3.1.2 Реакционная способность метоксидных интермедиатов

Медьсодержащие цеолиты, как катализаторы превращения метана в метanol, имеют две особенности функционирования. Во-первых, в ходе реакции происходит восстановление меди, что обсуждается в предыдущем разделе применительно к центрам типа Cu^{2+} и показано ранее для других типов активных медных частиц [588–591]. Во-вторых, активация метана приводит к образованию метоксидных поверхностных интермедиатов [111, 165, 254, 266, 567, 592, 593], для превращения которых в метanol требуется обработать цеолит водой при комнатной или повышенной температуре [106, 112, 118, 594]. Таким образом, продуктом является смесь воды и метанола, которую необходимо разделять, например, дистилляцией, что, в свою очередь, требует дополнительных энергетических затрат [595, 596].

Имеющиеся данные указывают на возможность превращать метан не только в метanol, но и в другие полезные продукты с использованием в качестве катализаторов металло-модифицированных цеолитов. Перспективными процессами являются [104, 154, 155, 199, 201,

334, 567, 597-601]: (1) совместная ароматизация метана и более высокомолекулярных алканов или алкенов, (2) метилирование бензола метаном, (3) карбонилирование метана монооксидом углерода. Показано [334, 567, 601], что метокси-группы, образующиеся из метана на поверхности цеолитов, являются ключевыми интермедиатами для получения в качестве продуктов метилзамещенных бензолов и уксусной кислоты.

Для цеолита ZSM-5, содержащего ионы Cu^{2+} или оксо-кластеры $[\text{Cu}_3(\mu\text{-O})_3]^{2+}$, показано [254, 266, 537], что активация метана может приводить к появлению трёх типов метоксидных частиц: метанол, адсорбированный на БКЦ, метильная группа $\text{Si}-\text{O}(\text{CH}_3)-\text{Al}$, связанная с каркасом цеолита, метильная группа $\text{Cu}-\text{O}(\text{CH}_3)-\text{Cu}$, связанная с внекаркасным медным центром. Последний тип интермедиата также может существовать в виде фрагмента $\text{Cu}-(\text{CH}_3\text{OH})-\text{Cu}$. Реакционная способность этих метокси-групп по отношению к различным субстратам ранее не

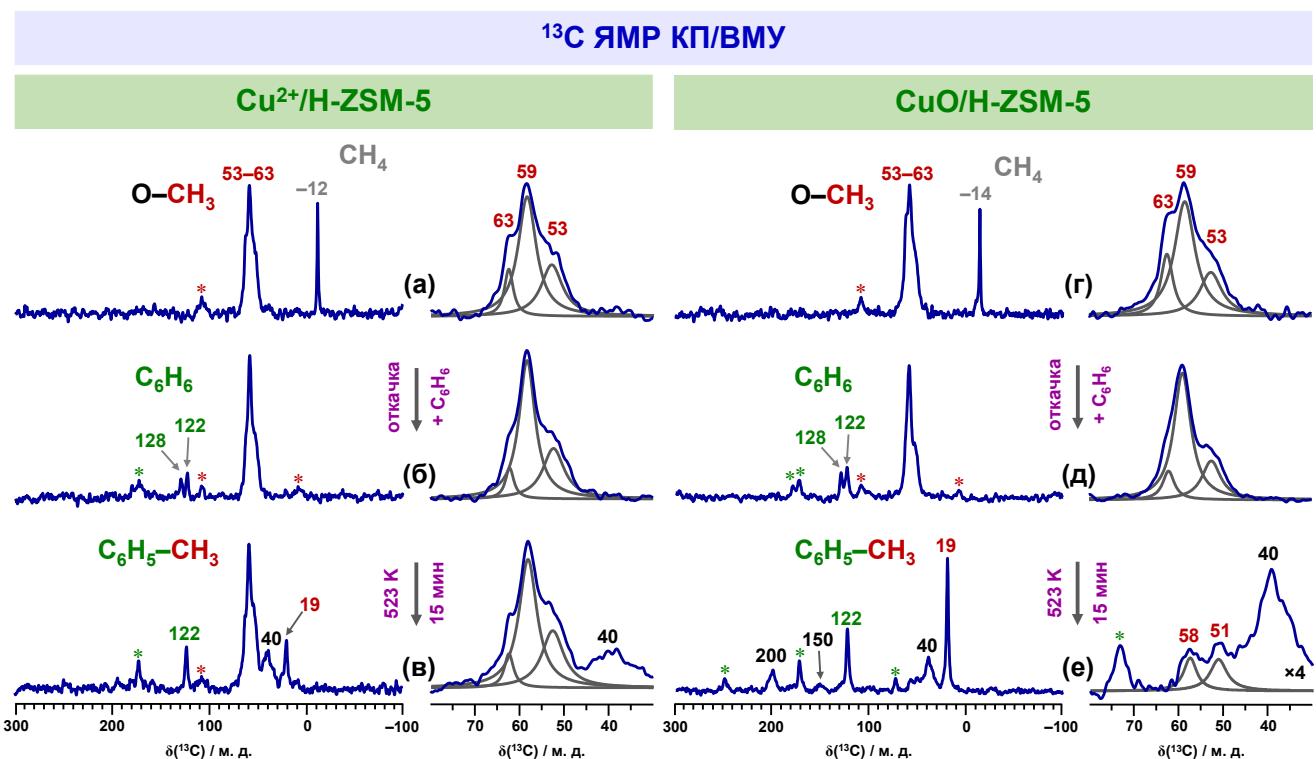


Рисунок 39 – Спектры ЯМР КП/ВМУ на ядрах ^{13}C : метоксидных интермедиатов, образующихся из метана- ^{13}C на поверхности цеолитов $\text{Cu}^{2+}/\text{H-ZSM-5}$ (а) и $\text{CuO}/\text{H-ZSM-5}$ (г) после реакции при 523 К в течение 1 ч; метоксидных интермедиатов после удаления непрореагированного метана- ^{13}C (откачка под вакуумом при 473 К в течение 1 ч) и адсорбции бензола (150 $\mu\text{моль/г}$) на цеолиты $\text{Cu}^{2+}/\text{H-ZSM-5}$ (б) и $\text{CuO}/\text{H-ZSM-5}$ (д); продуктов реакции между метокси-группами и бензолом при 523 К в течение 15 мин на цеолитах $\text{Cu}^{2+}/\text{H-ZSM-5}$ (в) и $\text{CuO}/\text{H-ZSM-5}$ (е); боковые полосы вращения обозначены символом *

изучена. Поэтому в рамках данной диссертационной работы была поставлена задача проверить, будут ли указанные метоксидные интермедиаты реагировать с бензолом и СО. Исследование проводили с помощью метода ^{13}C ЯМР ВМУ для образцов $\text{Cu}^{2+}/\text{H-ZSM-5}$ и $\text{CuO}/\text{H-ZSM-5}$, которые подвергали обработке кислородом при 673 К перед адсорбцией метана (раздел 1.2.1, серия MFI-2). Полученные результаты представлены в работе [219].

Метоксидные интермедиаты обнаруживаются методом ^{13}C ЯМР КП/ВМУ (Рисунок 39а,г). Наблюдаемые сигналы на 53, 59 и 63 м. д. относятся [254, 266, 537], соответственно, к адсорбированному метанолу CH_3OH , метокси-группам $\text{Si}-\text{O}(\text{CH}_3)-\text{Al}$ и $\text{Cu}-\text{O}(\text{CH}_3)-\text{Cu}$

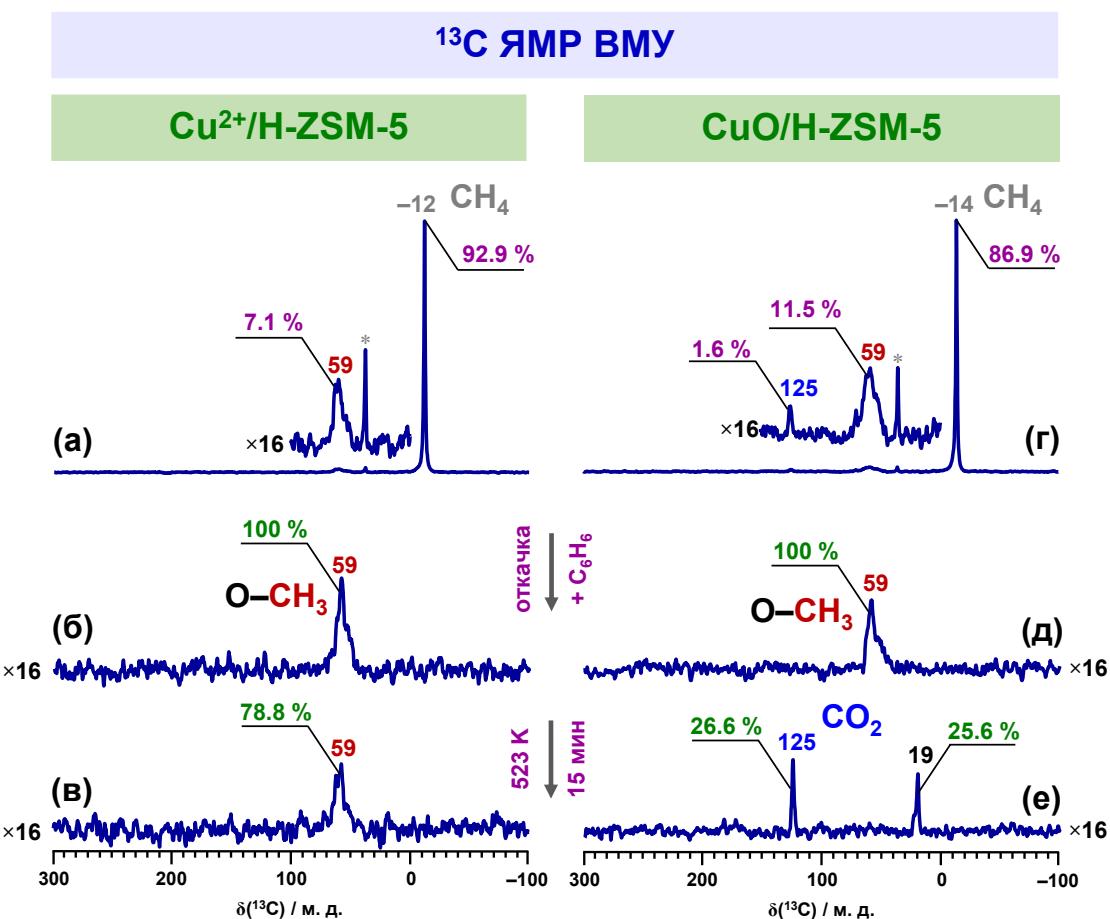


Рисунок 40 – Спектры ЯМР ВМУ на ядрах ^{13}C : метоксидных интермедиатов, образующихся из метана- ^{13}C на поверхности цеолитов $\text{Cu}^{2+}/\text{H-ZSM-5}$ (а) и $\text{CuO}/\text{H-ZSM-5}$ (г) после реакции при 523 К в течение 1 ч; метоксидных интермедиатов после удаления непрореагировавшего метана- ^{13}C (откачка под вакуумом при 473 К в течение 1 ч) и адсорбции бензола (150 $\mu\text{моль}/\text{г}$) на цеолиты $\text{Cu}^{2+}/\text{H-ZSM-5}$ (б) и $\text{CuO}/\text{H-ZSM-5}$ (д); продуктов реакции между метокси-группами и бензолом при 523 К в течение 15 мин на цеолитах $\text{Cu}^{2+}/\text{H-ZSM-5}$ (в) и $\text{CuO}/\text{H-ZSM-5}$ (е); боковые полосы вращения обозначены символом *

(или Cu–(CH₃OH)–Cu). Сигнал от метана-¹³C имеет химический сдвиг –12 или –14 м. д. Изученные образцы цеолитов, Cu²⁺/H-ZSM-5 и CuO/H-ZSM-5, отличаются по количеству образующихся интермедиатов, что следует из данных метода ¹³C ЯМР ВМУ (Рисунок 40а,г). Число метокси-групп и метанола в 1,6 раз больше для CuO/H-ZSM-5. Исходно на цеолиты адсорбировали 400–500 мкмоль/г метана-¹³C, при этом 7–11 % атомов ¹³C переходит в состав метоксидных интермедиатов. Селективность превращения метана в метоксиды составляет 100 % на Cu²⁺/H-ZSM-5 и 87,8 % на CuO/H-ZSM-5, поскольку в последнем случае также происходит образование небольших количеств CO₂ (сигнал на 125 м. д.).

Добавление в образцы бензола (концентрация – 150 мкмоль/г, сигналы на 122 и 128 м. д.) и его реакция с метокси-группами при 523 К в течение 15 мин приводит к появлению в спектрах сигнала на 19 м. д. от метильной группы толуола (Рисунок 39в,е). Это наблюдение доказывает, что метоксидные интермедиаты способны метилировать бензол. Считается, что эта реакция осуществляется с участием БКЦ цеолита по механизму электрофильного замещения с промежуточным формированием толуениевого иона [602-605]. В спектрах также видны сигналы на 40 и 150 м. д., относящиеся к дифенилметану [582], который, по-видимому, образуется в результате алкилирования бензола фенилметильным катионом [155, 334]. Для образца CuO/H-ZSM-5 наблюдается сигнал на 200 м. д. от группы –COH бензальдегида [582], что говорит о способности данного цеолита окислять не только метан, но и толуол.

Интегрирование и сравнение спектров ¹³C ЯМР ВМУ до (Рисунок 40б) и после реакции (Рисунок 40в) показывает, что на цеолите Cu²⁺/H-ZSM-5 общая конверсия метокси-групп составляет 21,2 %, следовательно, конверсия метана равна 1,5 %. При этом в спектрах не наблюдаются продукты превращения, толуол и дифенилметан, что не позволяет оценить выход и селективность по ним. На цеолите CuO/H-ZSM-5 (Рисунок 40д,е) конверсия метоксидов – 100 %, а селективность по CO₂ и толуолу – 26,6 и 25,6 %, соответственно. Получается, что селективность по другим продуктам, дифенилметану и бензальдегиду, равна в сумме 47,8 %. При этом конверсия метана в толуол на этом цеолите составляет 2,9 % при селективности 22,5 %.

Реакционную способность метоксидных интермедиатов также проверили в отношении CO. Известно [606, 607], что реакция карбонилирования метокси-частиц на цеолитах осуществляется через образование кетена и БКЦ, которые реагируют друг с другом, превращаясь в поверхностный ацетат. Полученные спектры ¹³C ЯМР КП/ВМУ (Рисунок 41) и ¹³C ЯМР ВМУ (Рисунок 42) показывают, что в присутствии ¹³CO (300 мкмоль/г, сигналы на 153–175 м. д.) при 573 К (15 мин прогрева) происходит образование поверхностных ацетатных групп, которые характеризуются [567] сигналами на 21, 27 (–CH₃) и 185–189 (–COO[–]) м. д. Идентификация как

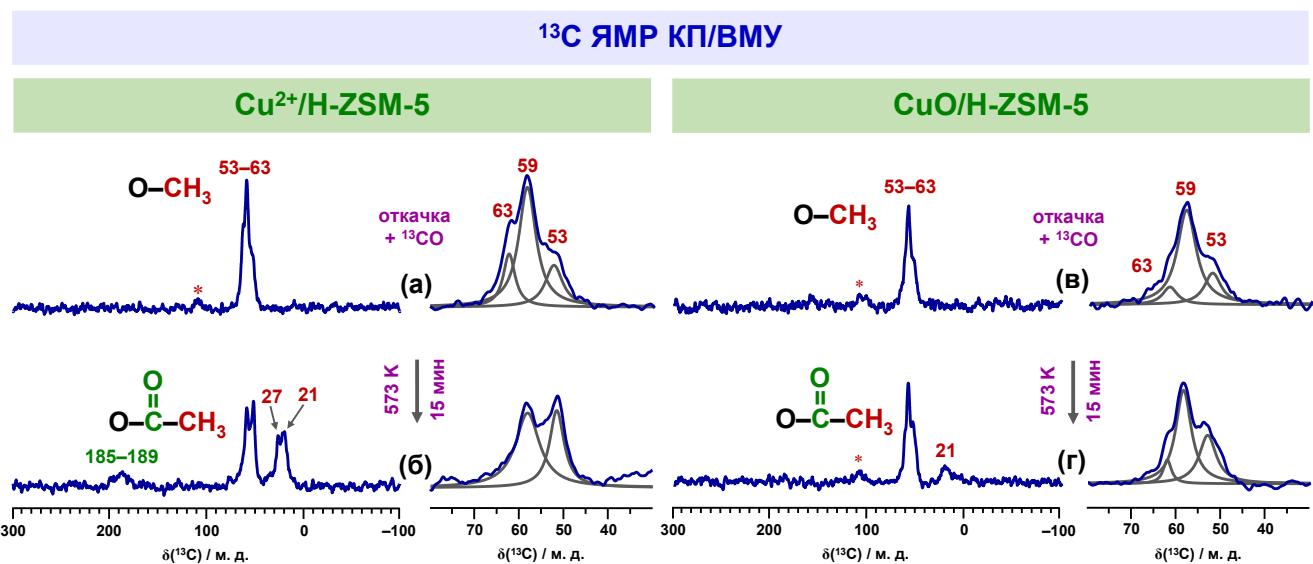


Рисунок 41 – Спектры ЯМР КП/ВМУ на ядрах ^{13}C : метоксидных интермедиатов, образующихся из метана- ^{13}C на поверхности цеолитов $\text{Cu}^{2+}/\text{H-ZSM-5}$ (а) и $\text{CuO}/\text{H-ZSM-5}$ (в) после реакции при 523 К в течение 1 ч, откачки избытка метана- ^{13}C и добавления в образец ^{13}CO (300 $\mu\text{моль/г}$); продуктов реакции между метокси-группами и ^{13}CO при 573 К в течение 15 мин на цеолитах $\text{Cu}^{2+}/\text{H-ZSM-5}$ (б) и $\text{CuO}/\text{H-ZSM-5}$ (г); боковые полосы вращения обозначены символом *

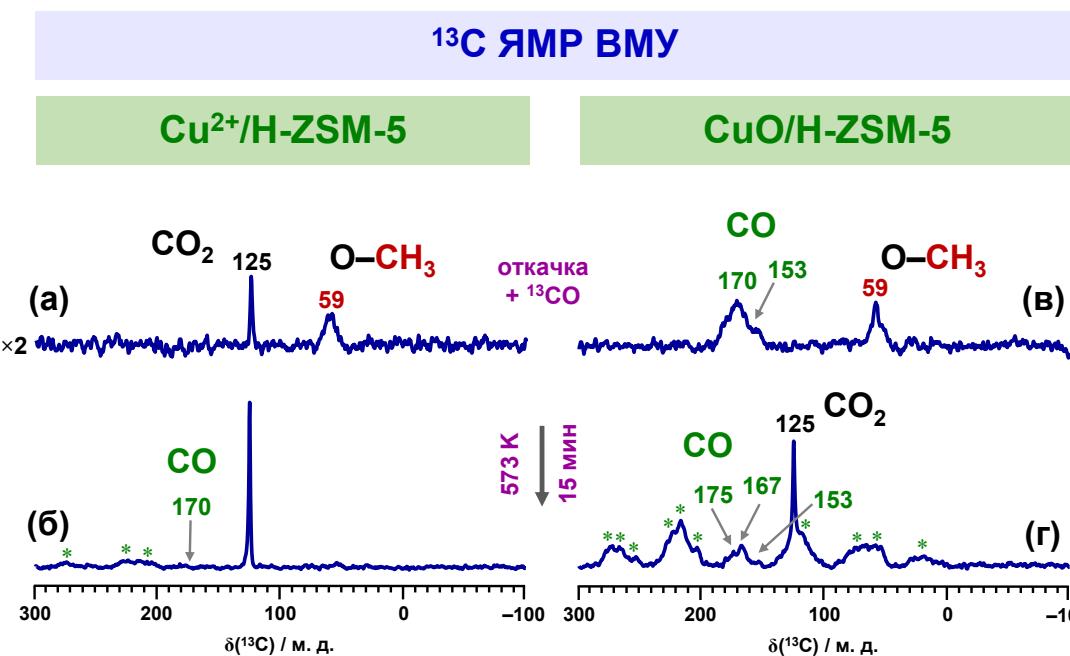


Рисунок 42 – Спектры ЯМР ВМУ на ядрах ^{13}C : метоксидных интермедиатов, образующихся из метана- ^{13}C на поверхности цеолитов $\text{Cu}^{2+}/\text{H-ZSM-5}$ (а) и $\text{CuO}/\text{H-ZSM-5}$ (в) после реакции при 523 К в течение 1 ч, откачки избытка метана- ^{13}C и добавления в образец ^{13}CO (300 $\mu\text{моль/г}$); продуктов реакции между метокси-группами и ^{13}CO при 573 К в течение 15 мин на цеолитах $\text{Cu}^{2+}/\text{H-ZSM-5}$ (б) и $\text{CuO}/\text{H-ZSM-5}$ (г); боковые полосы вращения обозначены символом *

минимум двух типов ацетатных фрагментов, по-видимому, связана с тем, что карбонилированию подвергаются как метоксид $\text{Si}-\text{O}(\text{CH}_3)-\text{Al}$, так и $\text{Cu}-\text{O}(\text{CH}_3)-\text{Cu}$. Также обнаружено, что в обоих случаях происходит образование CO_2 (125 м. д.), как продукта окисления CO и метокси-частиц.

Из представленных спектров видно (качественно), что превращение метоксидных интермедиатов на цеолите $\text{CuO}/\text{H-ZSM-5}$ проходит на меньшую глубину по сравнению с $\text{Cu}^{2+}/\text{H-ZSM-5}$ (Рисунок 41б,г). Количество образующихся ацетатных частиц больше (интенсивность соответствующих сигналов выше) и степень превращения метокси-групп больше (интенсивность сигналов падает заметнее) для $\text{Cu}^{2+}/\text{H-ZSM-5}$. При этом для $\text{CuO}/\text{H-ZSM-5}$ наблюдается (Рисунок 42в,г) набор сигналов на 153–175 м. д., относящихся к адсорбированным формам CO и имеющих большую анизотропию химического сдвига, которая проявляется как характерная структура боковых полос вращения. Это свидетельствует об относительно сильной адсорбции CO , возможно, в виде карбонильных и карбонатных частиц. Для $\text{Cu}^{2+}/\text{H-ZSM-5}$ подобное явление наблюдается в существенно меньшей степени (Рисунок 42а,б). На основании этого можно предположить, что сильная адсорбция CO происходит на оксо-кластерах $[\text{Cu}_3(\mu-\text{O}_3)]^{2+}$, которых больше в образце $\text{CuO}/\text{H-ZSM-5}$. Разумно заключить, что такая адсорбция достаточно сильная, чтобы препятствовать взаимодействию CO с метоксидами.

Следует отметить, что анализ спектров ^{13}C ЯМР ВМУ (Рисунок 42) не дал надежной количественной оценки для конверсии метана и селективности по ацетатам, поскольку интегральные интенсивности спектров, записанных до и после реакции, не коррелируют между собой. Это связано с тем, что в спектрах ^{13}C ЯМР ВМУ, полученных до начала превращения метокси-групп (Рисунок 42а,в), плохо обнаружаются сигналы, относящиеся к адсорбированным формам CO . Соответствующие спектральные линии, вероятно, имеют большую ширину и/или анизотропию химического сдвига.

Результаты, полученные методом ^{13}C ЯМР ВМУ для превращения метана на цеолитах $\text{Cu}^{2+}/\text{H-ZSM-5}$ и $\text{CuO}/\text{H-ZSM-5}$, позволяют сделать следующие заключения о свойствах медьсодержащих цеолитов и метоксидных интермедиатов, образующихся на их поверхности. Оба изученных образца проявили активность в реакции метилирования бензола метаном и карбонилирования метана монооксидом углерода. Цеолит ZSM-5, содержащий ионы Cu^{2+} , показал большую эффективность в реакции карбонилирования, а цеолит, модифицированный оксо-кластерами $[\text{Cu}_3(\mu-\text{O}_3)]^{2+}$, оказался более активным в реакции метилирования.

3.2 Zn-содержащие цеолиты бета и ZSM-5

3.2.1 Механизм активации и превращения метана с участием ионов Zn^{2+}

Способность Zn-модифицированных цеолитов превращать лёгкие алканы является предметом исследований на протяжении последних нескольких десятилетий [2, 3, 5, 6, 14]. И этот интерес до сих пор не угасает [128, 600, 608-619]. Это связано не в последнюю очередь с тем, что такие материалы проявляют активность в конверсии метана в более высокомолекулярные углеводороды [155, 334, 563, 620-626]. Однако до сих пор одной из главных проблем в понимании активности цинксодержащих цеолитов является стадия активации метана, которая, как считается [135, 137, 141, 155, 274, 334, 566, 580, 601, 627], осуществляется путём разрыва связи C–H на парных поверхностных центрах Zn–O.

В литературе обсуждаются несколько возможных путей диссоциации метана на Zn-содержащих центрах в цеолитах. Колягин с соавторами [135, 137] показали методом ^{13}C ЯМР КП/ВМУ, что активация метана на ионах Zn^{2+} в цеолите ZSM-5 происходит уже при комнатной температуре, а гетеролитический разрыв связи C–H приводит к образованию частиц $Zn-\text{CH}_3$. Другими словами, реализуется алкильный путь активации (Рисунок 4а). Этот вывод подтверждается данными метода ИКС [141]. В работе [274] в ходе активации метана на Zn-модифицированном цеолите ZSM-5 при комнатной температуре наблюдали (^{13}C ЯМР КП/ВМУ) в основном метокси-частицы. Авторы предположили, что реализуется следующий механизм. Гомолитический разрыв связи C–H в молекуле метана осуществляется центрами $Zn^+-\text{O}^--Zn^{2+}$, а образующийся метильный радикал взаимодействует с каркасом цеолита, давая частицу $\text{O}-\text{CH}_3$ (O – атом кислорода из каркаса цеолита). Интересно, что в обоих случаях, [135, 137, 141] и [274], использовалась одинаковая процедура введения цинка, схожие образцы цеолита ZSM-5, а превращение метана проводили в одинаковых неокислительных условиях. При этом авторами получены противоречие друг другу результаты. Образование метокси-частиц после активации метана на цинксодержащем цеолите бета впервые обнаружено Лузгиным с соавторами [155, 334], которые заключили, что происходит гетеролитический разрыв связи C–H на ZnO -подобных центрах с образованием поверхностных фрагментов $Zn-\text{O}-\text{CH}_3$. Позднее в работе [601] сделано такое же наблюдение и предложен аналогичный механизм активации метана.

Можно предложить следующее объяснение противоречиям в имеющихся литературных данных: наличие примесей O_2 в изучаемых образцах приводит к появлению метоксидных интермедиатов. Это предположение основано на результатах, полученных ранее автором диссертации. В нашей работе [154] методом ^{13}C ЯМР КП/ВМУ показано, что активация метана на цеолите Ga/H-BEA идет по алкильному пути с образованием частиц $\text{Ga}-\text{CH}_3$. При добавлении

в реакционную смесь небольших количеств кислорода в спектре наблюдаются также метокси-частицы, по-видимому, $\text{Ga}-\text{O}-\text{CH}_3$. Логично предположить, что происходит окисление галлийметила, что является известным свойством металлогорганических соединений [628-630]. Можно предположить, что и частицы $\text{Zn}-\text{CH}_3$ могут окисляться в присутствии O_2 , что и объясняет обнаружение метоксидных и других кислородсодержащих интермедиатов на Zn-модифицированных цеолитах в некоторых случаях, описанных в литературе.

В рамках диссертационной работы была поставлена задача изучить механизм активации метана на цеолитах, содержащих ионы Zn^{2+} , и проверить, оказывает ли присутствие кислорода влияние на превращение метана. Исследование проведено методом ^{13}C ЯМР КП/ВМУ для метана- ^{13}C на цеолитах $\text{Zn}^{2+}/\text{H-ZSM-5}(2)$ и $\text{Zn}^{2+}/\text{ZSM-5}$, с частичным или полным замещением БКЦ на ионы Zn^{2+} (серия MFI-1, раздел 1.2.2). Результаты опубликованы в работе [207].

В спектрах ^{13}C ЯМР КП/ВМУ (Рисунок 43а,г) метана- ^{13}C , адсорбированного на цеолиты $\text{Zn}^{2+}/\text{H-ZSM-5}$ и $\text{Zn}^{2+}/\text{ZSM-5}$, при 298 К наблюдаются сигналы на -6 и -4 м. д., которые принадлежат метану. При этом для образца $\text{Zn}^{2+}/\text{H-ZSM-5}$ также виден сигнал на -20 м. д., который относится к частицам $\text{Zn}-\text{CH}_3$ [135, 137, 155, 274, 342, 601]. Аналогичный сигнал

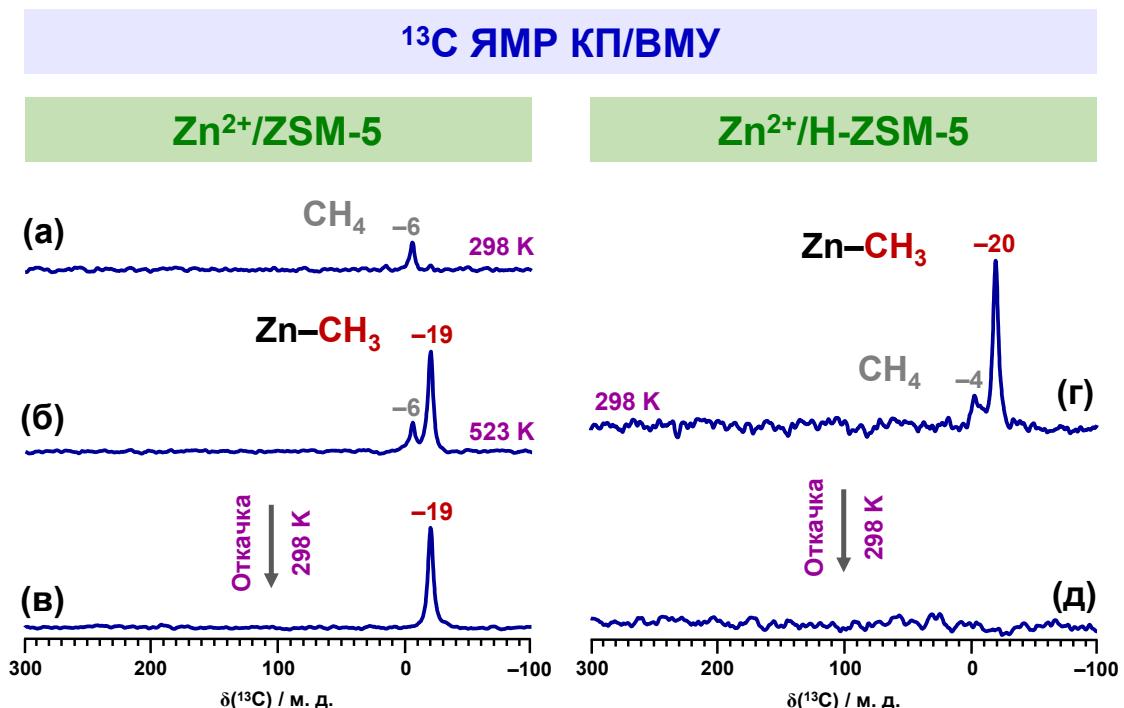


Рисунок 43 – Спектры ЯМР КП/ВМУ на ядрах ^{13}C : метана- ^{13}C и частиц $\text{Zn}-\text{CH}_3$ на цеолите $\text{Zn}^{2+}/\text{ZSM-5}$ (а) и $\text{Zn}^{2+}/\text{H-ZSM-5}$ (г) при 298 К, после прогрева при 523 К в течение 15 мин (б), после откачки избытка метана- ^{13}C при 298 К

появляется в спектре образца $Zn^{2+}/ZSM-5$ только после прогрева при 523 К в течение 15 мин (Рисунок 43б). Откачка цеолитов при комнатной температуре (296–298 К) под вакуумом приводит к тому, что сигналы от метана и цинк-метила пропадают из спектра для $Zn^{2+}/H\text{-ZSM-5}$, в то время как для образца $Zn^{2+}/ZSM-5$ частицы цинк-метила остаются на поверхности (Рисунок 43в,д).

В спектре ^1H ЯМР ВМУ для образца $Zn^{2+}/ZSM-5$ после реакции метана- ^{13}C при 523 К и удаления избытка непрореагированного метана (Рисунок 44) наблюдается сигнал на $-0,1$ м. д., характеризующийся большой анизотропией химического сдвига, которая проявляется в виде наличия многих боковых полос вращения, и, соответственно, может быть отнесён к атомам водорода в составе частиц цинк-метила. Видно, что данный сигнал расщеплён вследствие спин-спинового взаимодействия $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ ($J_{^1\text{H}-^{13}\text{C}} = 130$ Гц). Кроме того, количество групп Si–O(H)–Al (БКЦ) увеличивается по сравнению с чистым цеолитом, что наблюдается как увеличение интенсивности сигнала на $4,0$ м. д. [319, 321, 413].

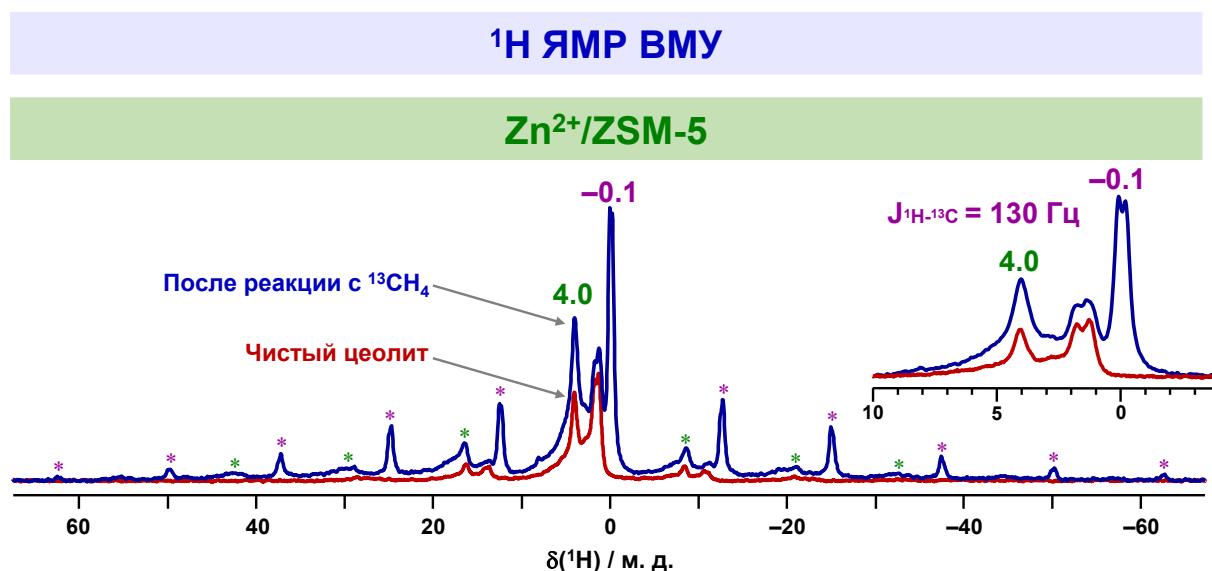


Рисунок 44 – Спектры ЯМР ВМУ на ядрах ^1H : чистого цеолита $Zn^{2+}/ZSM-5$ (красная линия) и частиц цинк-метила, образовавшихся из метана- ^{13}C на цеолите $Zn^{2+}/ZSM-5$ при 523 К (синяя линия), причём избыток метана- ^{13}C откачен под вакуумом при 298 К; боковые полосы вращения обозначены символом *

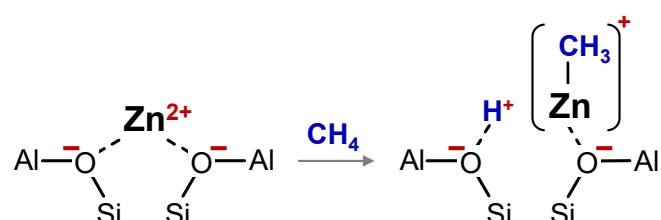


Рисунок 45 – Диссоциативная адсорбция метана на ионах Zn^{2+} в цеолите ZSM-5

Таким образом, можно заключить, что диссоциативная адсорбция метана на цеолите ZSM-5, модифицированном ионами Zn^{2+} , происходит с образованием частиц цинк-метила и БКЦ (Рисунок 45), как показано ранее в работах [135, 137, 141, 155, 274, 566, 601]. Полученные данные подтверждают выводы авторов [135, 137, 141] об активации метана по алкильному пути. Показано, что диссоциативная адсорбция метана на центрах Zn^{2+} не приводит к образованию каких-либо кислородсодержащих интермедиатов в отличие от работ [155, 274, 601, 627]. Интересно, что образование частиц цинк-метила на полностью обменянном образце $Zn^{2+}/ZSM-5$ наблюдается при температуре 523 К, тогда как на частично замещённом цеолите $Zn^{2+}/H-ZSM-5$ диссоциация метана происходит уже при 298 К. Кроме того, обнаружено, что частицы цинк-метила легко удаляются с поверхности цеолита $Zn^{2+}/H-ZSM-5$ при откачке под вакуумом при 298 К в отличие от цеолита $Zn^{2+}/ZSM-5$. Эти данные говорят о том, что наличие БКЦ в образце $Zn^{2+}/H-ZSM-5$ способствует как диссоциации метана на центрах Zn^{2+} , так и десорбции цинк-метила с поверхности цеолита. Такое наблюдение соответствует промотирующему эффекту цинка на активацию связи С–Н в метане, обнаруженному посредством изучения кинетики реакции дейтеро-водородного обмена метана- d_4 и БКЦ цинксодержащих цеолитов [211, 305, 306, 388]. Таким образом, можно предположить наличие эффекта синергизма в действии БКЦ и ионов Zn^{2+} в цеолитах.

При добавлении в реакционную среду молекулярного кислорода описанная картина превращения метана меняется кардинально. Рисунок 46 показывает спектры ^{13}C ЯМР КП/ВМУ для метана- ^{13}C , адсорбированного на цеолиты $Zn^{2+}/H-ZSM-5$ и $Zn^{2+}/ZSM-5$ с добавлением небольших количеств кислорода ($CH_4:O_2 = 4:1$). Отметим, что для образца $Zn^{2+}/ZSM-5$ сначала произвели адсорбцию чистого метана и прогрели при 523 К в течение 15 мин для образования частиц цинк-метила, после чего избыток метана откачали под вакуумом при 298 К. Далее на цеолит с частицами цинк-метила адсорбировали кислород. На цеолит $Zn^{2+}/H-ZSM-5$ сразу адсорбировали смесь метана и кислорода, поскольку частицы цинк-метила в данном случае существуют только в присутствии метана.

Для цеолита $Zn^{2+}/ZSM-5$, помимо сигнала на -19 м. д. от цинк-метила, в спектрах наблюдаются три дополнительных сигнала на 58, 160 и 173 м. д. после прогрева образца при 298–573 К (Рисунок 46а–в). Химический сдвиг на 58 м. д. характерен для метильной группы в составе метоксидных фрагментов $O-CH_3$ на поверхности цеолитов [154, 155, 333, 334, 631, 632] и гетерополикислот [633, 634]. Сигнал на 173 м. д. может быть отнесён к формиатоподобным частицам [635–637]. Сигнал на 160 м. д., наблюдаемый как плечо сигнала на 173 м. д., свидетельствует об образовании карбонатных частиц [601, 635].

Для цеолита $Zn^{2+}/H\text{-ZSM-5}$ картина превращения метана представляется ещё более разнообразной (Рисунок 46г–е). При температуре 298 К наблюдаются сигналы на -20 , -4 и 58 м. д. от цинк-метила, метана и метокси-групп, соответственно, а также сигналы на 31 и 216 м. д. от метильной и карбонильной групп ацетальдегида, соответственно [582]. При повышении температуры реакции до 473 К в спектре появляются сигнал на 173 м. д. от формиата и новые сигналы на 225 и 211 м. д. Два последних сигнала также относятся к ацетальдегиду, химический сдвиг которого (карбонильной группы) чувствителен к типу адсорбционного центра, что продемонстрировано для ацетона [274, 347, 638]. В спектре также видны сигналы на 160 , 136 и 16 м. д. от карбоната [601] и олигомерных алканов [582], а также на 69 и 65 м. д. от протонированного [639] и слабо адсорбированного [321] диметилового эфира, соответственно.

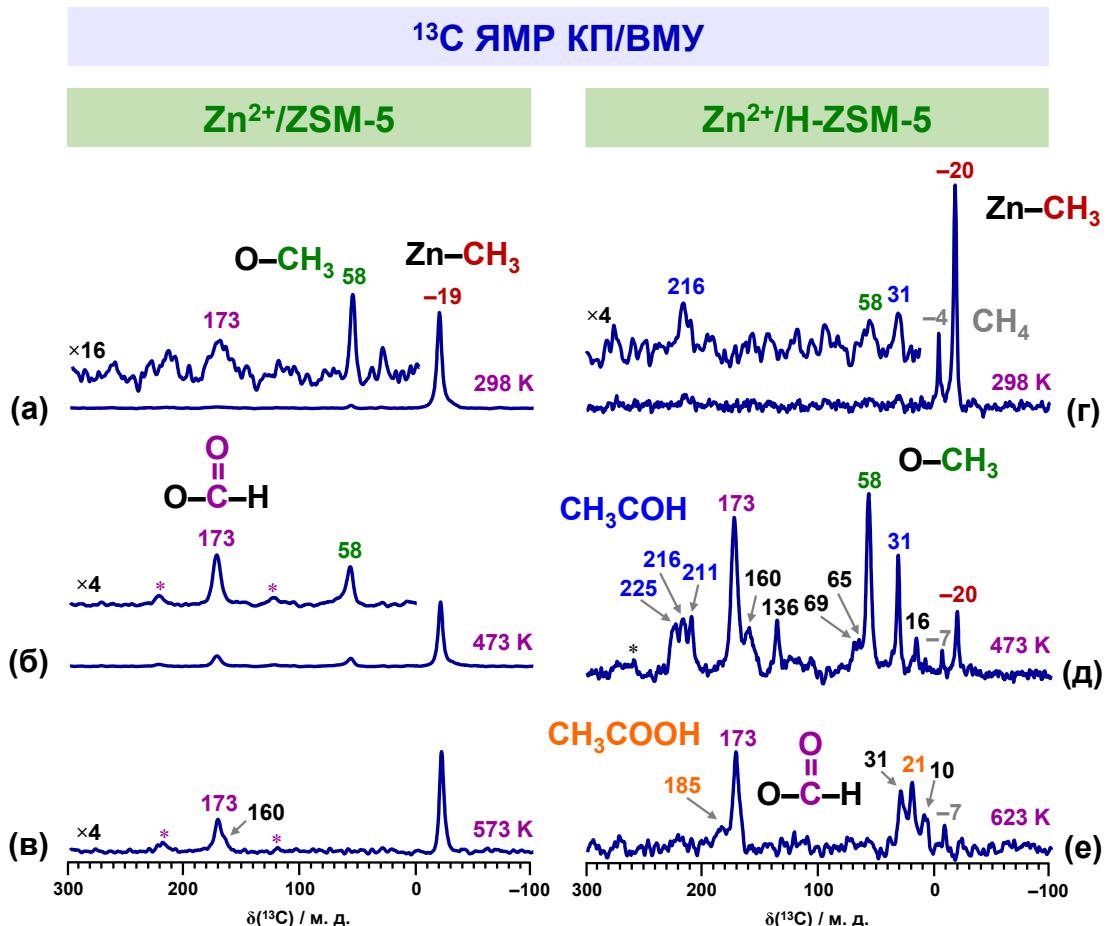


Рисунок 46 – Спектры ЯМР КП/ВМУ на ядрах ^{13}C поверхностных интермедиатов, образующихся из метана- ^{13}C в присутствии небольшой добавки кислорода ($\text{CH}_4:\text{O}_2 = 4:1$) на цеолите $Zn^{2+}/ZSM-5$ при 298 К (а), 473 К (б), 573 К (в) и $Zn^{2+}/H\text{-ZSM-5}$ при 298 К (г), 473 К (д), 623 К (е); прогрев образцов при 473–623 К проводили в течение 15 мин; боковые полосы вращения обозначены символом *

После прогрева образца при 623 К в спектре обнаружаются сигналы на 21 и 185 м. д., которые принадлежат уксусной кислоте [155, 334, 582, 640].

Полученные данные убедительно говорят о том, что наличие в реакционной среде молекулярного кислорода приводит к образованию из метана кислородсодержащих поверхностных интермедиатов и продуктов. В отсутствие кислорода этого не происходит. Можно заключить, что обнаружение в работах [155, 274, 334, 601, 627] кислородсодержащих частиц, в частности поверхностных метоксидов, является результатом наличия примесей кислорода в образцах. Таким образом, выводы о механизме активации метана на Zn-модифицированных цеолитах, сделанные в работах [155, 274, 601], должны быть пересмотрены.

Каков же механизм наблюдаемых превращений метана в присутствии молекулярного кислорода? Интересно также, что для образца $Zn^{2+}/H\text{-ZSM-5}$, который содержит значительное количество БКЦ, наблюдается более разнообразный набор продуктов и интермедиатов по сравнению с цеолитом $Zn^{2+}\text{/ZSM-5}$. Все наблюдаемые превращения могут быть объяснены окислением частиц цинк-метила, свойства которого, очевидно, аналогичны свойствам различных металлогорганических соединений [628-630]. Это подтверждается результатами исследования реакционной способности частиц цинк-метила на поверхности цеолита ZSM-5 по отношению к различным субстратам (O_2 , H_2O , CO_2 и т. д.) [601]. Принимая во внимание результаты, описанные в диссертации, и литературные данные [601], можно предложить следующую схему (Рисунок 47), описывающую наблюдаемое превращение частиц цинк-метила на Zn^{2+} -содержащем цеолите ZSM-5 в присутствии молекулярного кислорода. Согласно схеме, первая стадия – диссоциация метана на ионном центре Zn^{2+} , в результате чего образуется частица цинк-метила. Далее следует стадия окисления цинк-метила кислородом с промежуточным образованием пероксида $Zn\text{-O-O-CH}_3$, в соответствии со свойствами металлогорганических соединений [629, 630]. Следует

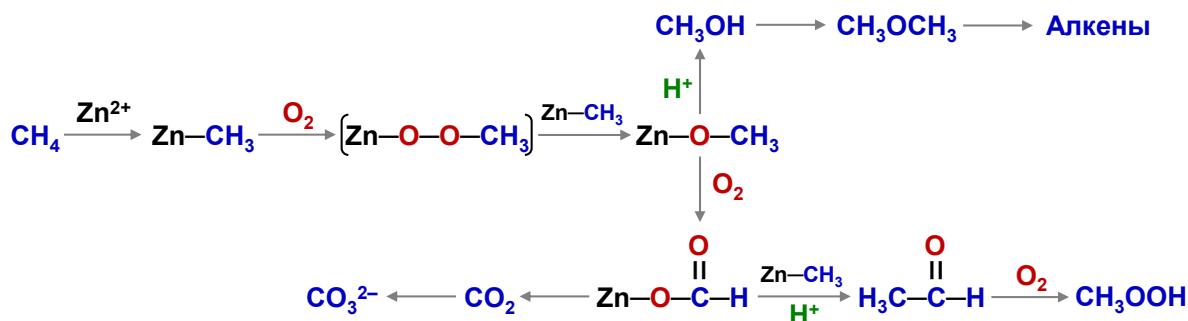


Рисунок 47 – Возможные пути превращения метана на цеолите ZSM-5, содержащем ионы Zn^{2+} , в присутствии молекулярного кислорода

отметить, что перокси-частицы не обнаружены в наших экспериментах, что, по-видимому, связано с их неустойчивостью и быстрым превращением в метоксид $\text{Zn}-\text{O}-\text{CH}_3$ по реакции с цинк-метиолом $\text{Zn}-\text{CH}_3$. Окисление метоксида кислородом приводит к образование формиатного фрагмента $\text{Zn}-\text{O}-\text{CHO}$, который далее превращается в CO_2 и карбонатные частицы. При участии БКЦ цеолита возможны дополнительные пути превращения. Во-первых, взаимодействие БКЦ и метоксида $\text{Zn}-\text{O}-\text{CH}_3$ приводит к образованию метанола, который далее превращается в диметиловый эфир и алкены [274]. Во-вторых, реакция формиата $\text{Zn}-\text{O}-\text{CHO}$ с цинк-метиолом $\text{Zn}-\text{CH}_3$ даёт ацетальдегид [641], который далее окисляется в уксусную кислоту [642].

Таким образом, данные, полученные методами ^{13}C и ^1H ЯМР КП/ВМУ для превращения метана на цеолитах $\text{Zn}^{2+}/\text{H-ZSM-5}$ и $\text{Zn}^{2+}/\text{ZSM-5}$, с частичным и полным замещением протонов БКЦ на ионы Zn^{2+} , показывают, что диссоциативная адсорбция метана на центрах Zn^{2+} при температурах 298–523 К происходит только по алкильному пути, т. е. с образованием частиц цинк-метила. Получение кислородсодержащих интермедиатов и продуктов, метокси-, формиатных и др. частиц, возможно при добавлении в реакционную среду молекулярного кислорода, который окисляет образующиеся частицы цинк-метила при 298–623 К. Показано, что для получения из метана таких продуктов, как метанол, диметиловый эфир, алкены, ацетальдегид и уксусная кислота, важным фактором является присутствие в составе цеолита БКЦ. Также установлено, что на цеолите $\text{Zn}^{2+}/\text{H-ZSM-5}$ диссоциация метана происходит уже при комнатной температуре (298 К), т. е. наличие БКЦ способствует более лёгкой активации связи С–Н. Можно предположить наличие эффекта синергизма в действии БКЦ и ионов Zn^{2+} в цеолитах.

3.2.2 Свойства ионов Zn^{2+} и оксо-кластеров ZnO

Первые исследования каталитических свойств Zn-модифицированных цеолитов применительно к превращению лёгких алканов проводили для образцов, в которые цинк вводили методами ионного обмена и пропитки по влагоёмкости [20, 21, 24, 95]. Сравнение образцов Zn-содержащих цеолитов, приготовленных различными методами, ионным обменом, пропиткой или механическим смешением с оксидом цинка, показало, что конверсия лёгких алканов и алкенов не зависит от использованного способа модификации [24, 561]. Позднее было показано, что цеолиты, модифицированные методами ионного обмена и пропитки, способны активировать метан при невысоких температурах [155, 306]. Установлено, что такие образцы содержат как ионы Zn^{2+} , так и малые ZnO -подобные частицы внутри каналов цеолитов [92, 93, 249, 643–647], что не позволяет достоверно установить, какой тип частиц отвечает за активность катализаторов. В работе [278] цеолит ZSM-5, содержащий только частицы оксида цинка, показал хорошую активность в превращении пропана в ароматическое углеводороды. При этом цеолиты, в которых цинк присутствовал только в форме ионов Zn^{2+} [244, 247, 248, 280, 281, 648–651], также

оказались способны активировать лёгкие алканы [135, 137, 141], включая метан [135, 137, 274], причём, как описано в разделе 3.2.1, уже при комнатной температуре [207]. Авторы работы [241] предполагают, что ZnO-подобные частицы являются более активными, чем ионы Zn^{2+} . Результаты других исследований [134, 136, 306, 336, 341, 342] указывают на важную роль в активации и превращении алканов и алкенов именно ионов Zn^{2+} .

Видно, что из имеющихся в литературе данных невозможно сделать однозначный вывод о каталитических свойствах различных по составу Zn-содержащих частиц, введённых в цеолиты. Именно поэтому в рамках данной диссертационной работы была поставлена задача сравнить свойства ионов Zn^{2+} и оксо-кластеров ZnO, введённых в цеолиты ZSM-5 и бета, применительно к активации и превращению лёгких алканов и алкенов. В данном разделе обсуждаются результаты, полученные для превращения метана на цеолитах $Zn^{2+}/H\text{-BEA}$ и $ZnO/H\text{-BEA}$ (серия BEA-1, раздел 1.2.2), селективно модифицированных либо ионами Zn^{2+} , либо оксо-кластерами ZnO. Исследование проводили методами ^{13}C ЯМР КП/ВМУ и ИКДО. Результаты опубликованы в работе [211], которая входит в данную диссертацию только в части описанных ниже результатов, но содержит также результаты изучения кинетики реакции дейтеро-водородного обмена метана- d_4 с БКЦ указанных цеолитов. Результаты исследования свойств цеолитов ZSM-5 и бета, содержащих ионы Zn^{2+} или частицы ZnO, относительно превращения $C_3\text{--}C_4$ алканов и $C_2\text{--}C_4$ алкенов изложены в Главах 4 и 5.

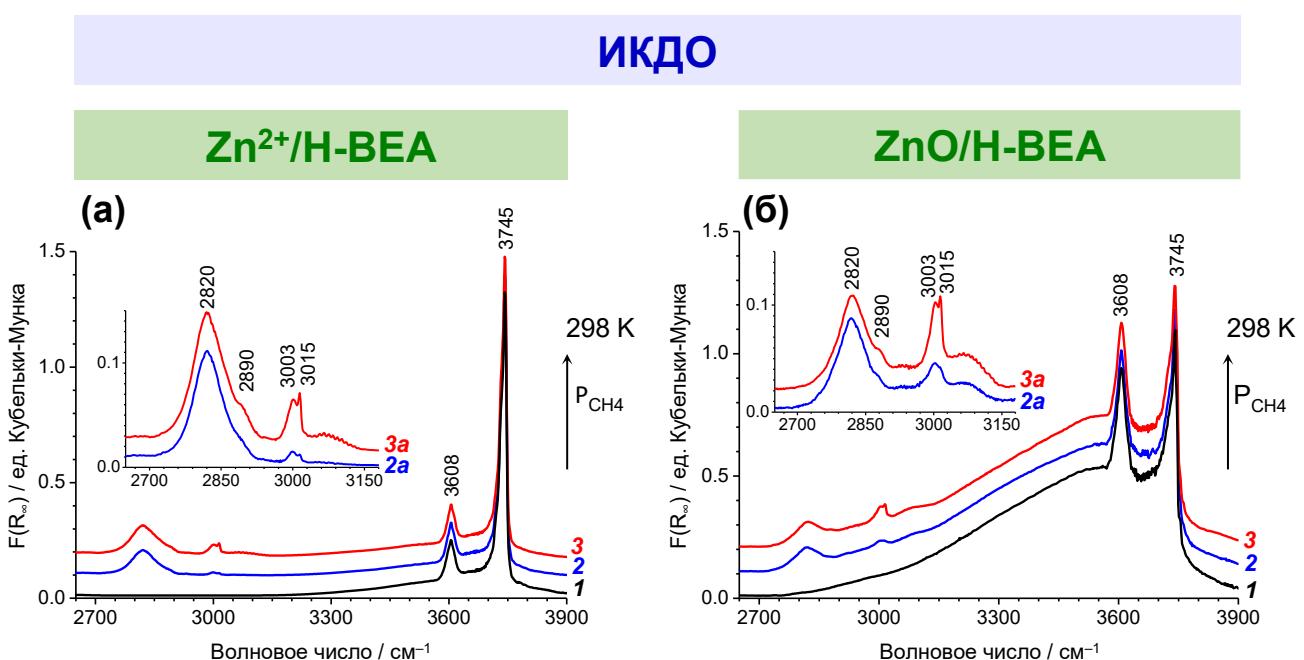


Рисунок 48 – Спектры ИКДО метана, адсорбированного на цеолит $Zn^{2+}/H\text{-BEA}$ (а) или $ZnO/H\text{-BEA}$ (б) при комнатной температуре (298 К): цеолит до адсорбции (1), 30 мбар CH_4 (2), 100 мбар CH_4 (3); разностные спектры для (1) и (2), (1) и (3) показаны как (2а) и (3а)

Рисунок 48 показывает спектры ИКДО метана, адсорбированного на цеолиты $Zn^{2+}/H\text{-BEA}$ и $ZnO/H\text{-BEA}$ при температуре 298 К и разных давлениях алкана. Наблюдаются несколько полос, относящиеся к валентным колебаниям связи O–H гидроксильных групп цеолита бета (ν_{OH}) и связи C–H в метане (ν_{CH}). Отнесение полос поглощения ν_{OH} для цеолита бета описано в ряде работ [320, 343, 407, 411, 652–659]. Полоса на 3745 cm^{-1} характеризует терминальные и внутренние (дефекты структуры) силанольные группы Si–OH. Мостиковые группы Si–O(H)–Al (БКЦ) обнаружаются по полосе на 3608 cm^{-1} (водородносвязанные группы дают широкую полосу на 3500 – 3300 cm^{-1}). После адсорбции метана в спектрах появляются дополнительные полосы, которые также описаны в литературе [141, 580]. Полосы на 3003 – 3002 и 2890 cm^{-1} относятся к асимметричным ν_3 и симметричным ν_1 валентным колебаниям связи C–H в молекуле метана, взаимодействующего с БКЦ цеолита. Полоса на 3015 cm^{-1} и широкие полосы на 2920 и 3075 cm^{-1} соответствуют Q, P и R ветвям колебательно-вращательного спектра газообразного метана.

Наиболее интересным является обнаружение для обоих цеолитов полосы поглощения на 2820 cm^{-1} . Относительная интенсивность полосы выше в спектре цеолита $Zn^{2+}/H\text{-BEA}$. Похожие полосы на 2805 – 2816 и 2861 cm^{-1} наблюдались ранее в работах [141, 580] для метана, адсорбированного на цеолиты ZSM-5 и Y, модифицированные ионами Zn^{2+} . Появление этих полос объяснено [141] селективным возмущением колебательной моды ν_1 в молекуле метана вследствие образования адсорбционного комплекса с катионами цинка(II). Можно отметить, что похожие полосы (2800 – 2850 cm^{-1}) также обнаружены [660, 661] для адсорбции метана на различных оксидах металлов (MgO , CeO , CaO , Al_2O_3 и др.), что было проинтерпретировано как образование адсорбционного комплекса или взаимодействие метана с ионными парами $M^{n+}\text{--}O^{2-}$ на поверхности оксидов. Отличия в положении обсуждаемой полосы поглощения для цеолитов BEA, ZSM-5 и Y, вероятно, говорит о влиянии топологии каналов цеолита на строение адсорбционного комплекса метана на центрах Zn^{2+} . Таким образом, полученные результаты показывают, что метан специфически взаимодействует (образует адсорбционный комплекс) не только с катионами цинка(II), но и с частицами ZnO , расположенными внутри пор цеолита бета.

Согласно интерпретации В. Б. Казанского [141] полоса поглощения на 2805 cm^{-1} (или в случае цеолита бета на 2820 cm^{-1}) характеризуется большой интенсивностью, сдвигом в красную область (область меньших частот колебаний) и уширением, что говорит о сильном взаимодействии метана с центрами Zn^{2+} и сильной поляризации связи C–H в наблюдаемом адсорбционном комплексе. Интересно, что относительная интенсивность полосы на 2820 cm^{-1} выше в спектре цеолита $Zn^{2+}/H\text{-BEA}$ по сравнению с образцом $ZnO/H\text{-BEA}$. В работе [661] для адсорбции метана на оксидах металлов обнаружено, что имеется корреляция между силой

льюсовской пары $M^{n+}-O^{2-}$, которая определяет степень поляризации связи C–H, и интенсивностью полосы, характеризующей адсорбционный комплекс метана. Для более сильной поляризации связи C–H наблюдали более интенсивную полосу. Принимая это во внимание, можно предположить, что взаимодействие метана с центрами Zn^{2+} приводит к более сильной поляризации связи C–H по сравнению с адсорбцией алкана на частицах ZnO в порах цеолита бета. Можно предположить, что поляризация связи C–H в метане приводит к её ослаблению и, как результат, более лёгкому разрыву или, другими словами, активации.

Для проверки свойств адсорбционных комплексов метана с ионами Zn^{2+} и оксо-кластерами ZnO провели исследование методом ^{13}C ЯМР КП/ВМУ. Рисунок 49 показывает полученные спектры ^{13}C ЯМР КП/ВМУ для метана- ^{13}C , адсорбированного на цеолиты $Zn^{2+}/\text{H-BEA}$ и $\text{ZnO}/\text{H-BEA}$. Видно, что для образца $Zn^{2+}/\text{H-BEA}$ наблюдается образование частиц цинк-метила по характерному сигналу на -21 м. д. [135, 155] (сигнал исходного метана расположен на $-5,5$ м. д.). Для образца $\text{ZnO}/\text{H-BEA}$ в температурном интервале 298–623 К обнаруживается только сигнал метана на $-7,4$ м. д. Данный результат означает, что поляризация связи C–H в молекуле метана при её взаимодействии с ионами Zn^{2+} достаточна для дальнейшего превращения в цинк-метил. С другой стороны, адсорбционный комплекс метана с частицами ZnO в цеолите

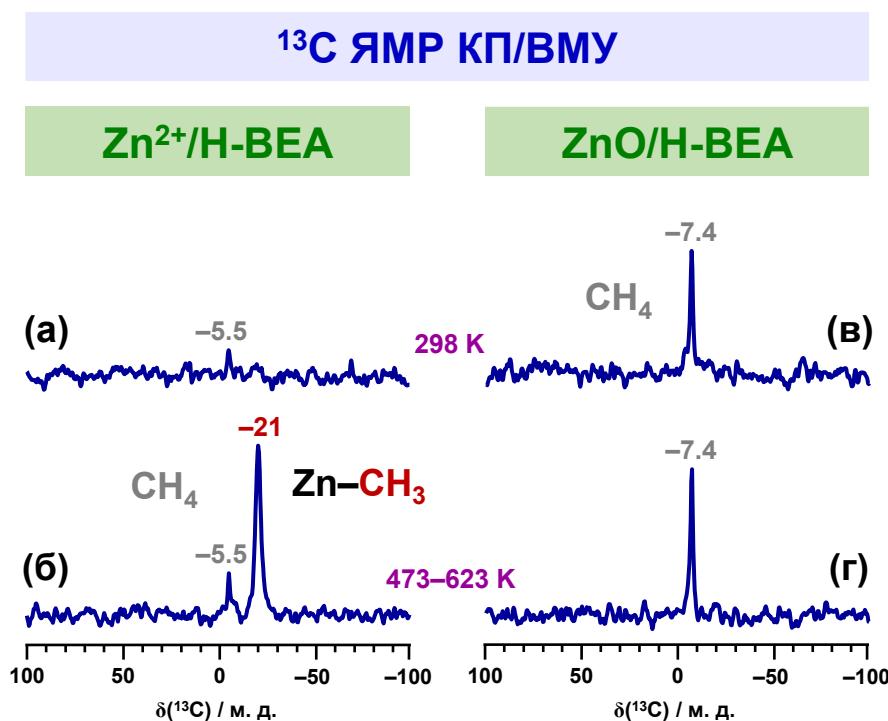


Рисунок 49 – Спектры ЯМР КП/ВМУ на ядрах ^{13}C метана- ^{13}C , адсорбированного на цеолит $Zn^{2+}/\text{H-BEA}$ (а, б) или $\text{ZnO}/\text{H-BEA}$ (в, г) при комнатной температуре (298 К) и после прогрева при температурах 473–623 К

бета не способен к превращению по путям диссоциации, по-видимому, из-за меньшей поляризации связи, наблюданной методом ИКДО.

Известно [155, 334, 624-626, 662], что на металл-модифицированных цеолитах метан вовлекается в превращение в присутствии C₂₊ алканов, метанола, бензола и т. п. Описанные выше данные могут говорить о том, что оксо-кластеры ZnO не активны в превращении метана в более высокомолекулярные углеводороды. Для проверки этого предположения провели дополнительное исследование методом ¹³C ЯМР КП/ВМУ, чтобы проверить будут ли цеолиты

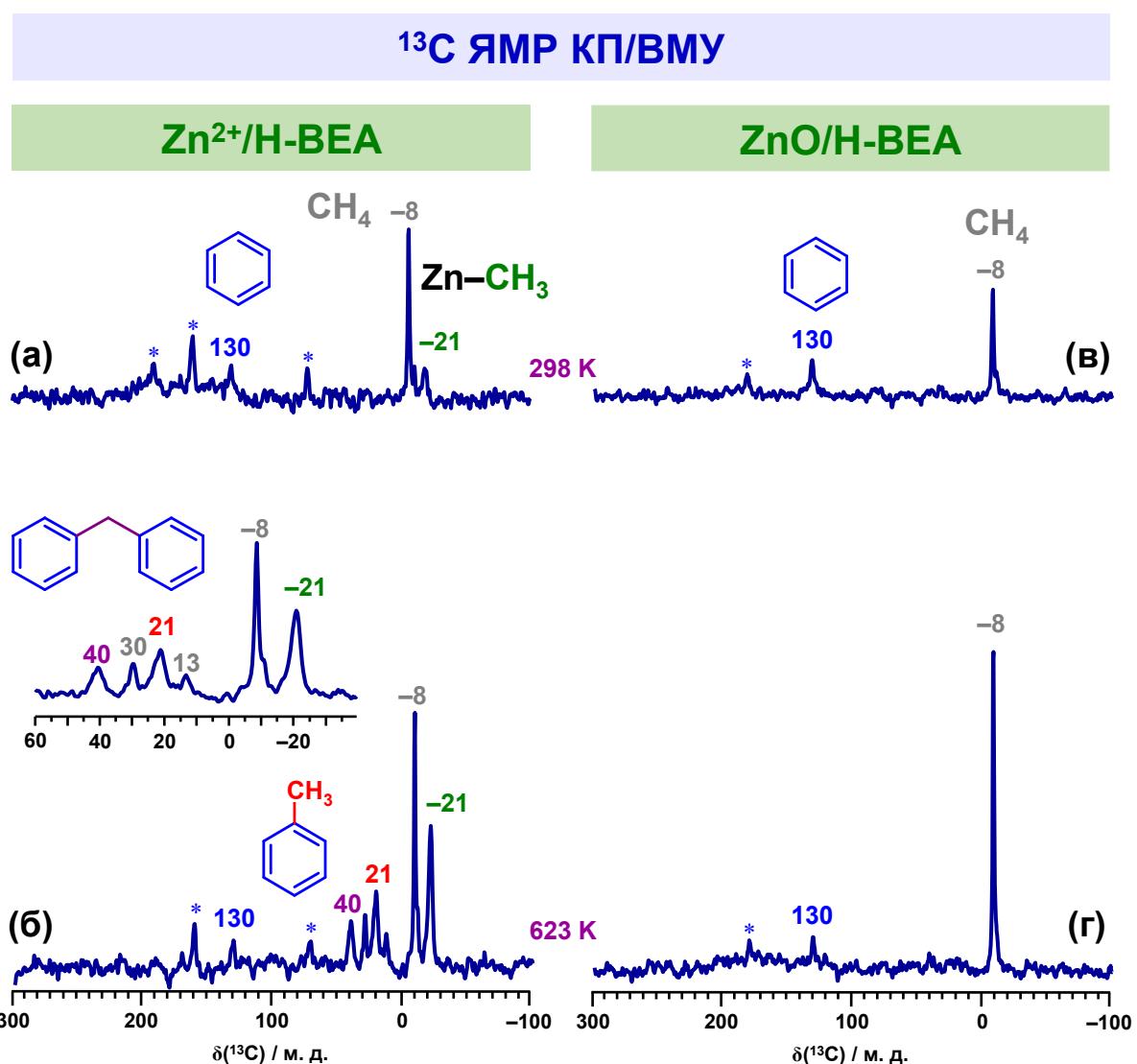


Рисунок 50 – Спектры ЯМР КП/ВМУ на ядрах ¹³C метана-¹³C и бензола (3:1), адсорбированных на цеолит Zn²⁺/H-BEA (а, б) или ZnO/H-BEA (в, г) при комнатной температуре (298 К) и после прогрева при температуре 623 К в течение 15 мин; в реакционную смесь добавляли небольшое количество кислорода (CH₄:O₂ = 4:1); боковые полосы вращения обозначены символом *

$Zn^{2+}/H\text{-BEA}$ и $ZnO/H\text{-BEA}$ осуществлять реакцию алкилирования бензола метаном. Ранее показано [155, 334], что ключевым интермедиатом, отвечающим за встраивание метана в ароматические продукты, являются метокси-частицы. В разделе 3.2.1 показано, что такие частицы образуются из метана в присутствии молекулярного кислорода [207]. Поэтому обсуждаемые далее эксперименты проводили путём добавления небольшого количества кислорода в реакционную среду ($CH_4:O_2 = 4:1$). Рисунок 50 демонстрирует спектры ^{13}C ЯМР КП/ВМУ, полученные для цеолитов $Zn^{2+}/H\text{-BEA}$ и $ZnO/H\text{-BEA}$, на которых осуществляли совместное превращение метана- ^{13}C и бензола (3:1). В спектрах сигналы метана- ^{13}C , обогащённого углеродом-13, и бензола, имеющего естественное содержание изотопа ^{13}C , наблюдаются на -8 и 130 м. д., соответственно. Для цеолита $Zn^{2+}/H\text{-BEA}$ также виден сигнал от цинк-метильных интермедиатов (-21 м. д.). Реакцию метилирования проводили при 623 К в течение 15 мин. В результате прогрева образцов спектр, относящийся к цеолиту $ZnO/H\text{-BEA}$, качественно не изменился. В спектре цеолита $Zn^{2+}/H\text{-BEA}$, напротив, появились дополнительные сигналы, которые принадлежат метильной группе толуола (21 м. д.), метиленовой группе дифенилметана (40 м. д.), и олигомерным алкенам (13 и 30 м. д.) [582, 663]. Как описано в разделе 3.2.1, алкены являются продуктами одного из возможных путей превращения метокси-частиц.

Описанные результаты говорят о том, что частицы ZnO , введённые в поры цеолита бета, являются неактивными в реакции алкилирования бензола метаном. С другой стороны, ионы Zn^{2+} продемонстрировали способность превращать метан в ароматические соединения. Для образца $Zn^{2+}/H\text{-BEA}$ полученные данные находятся в согласии с ранее опубликованными результатами для совместного превращения метана с пропаном или бензолом на Zn -модифицированных цеолитах [155, 334]. Механизм данного превращения детально обсуждается в работах [155, 207, 334], в которых показано, что его ключевой стадией является электрофильная атака метокси-группы, как источника метильного катиона, на молекулу бензола с образованием толуола. Обнаружение в качестве продукта дифенилметана также объясняется в рамках указанного механизма, поскольку одним из возможных интермедиатов является фенилметиловый катион, реакция которого с бензолом даёт дифенилметан [155, 664].

Таким образом, данные, полученные методами ^{13}C ЯМР КП/ВМУ и ИКДО для превращения метана на цеолитах $Zn^{2+}/H\text{-BEA}$ и $ZnO/H\text{-BEA}$, селективно модифицированных либо ионами Zn^{2+} , либо оксо-кластерами ZnO , показывают, что способность центров Zn^{2+} диссоциативно адсорбировать метан с образованием цинк-метильного поверхностного интермедиата является ключевым свойством, которое обеспечивает совместное превращение метана с более высокомолекулярными углеводородами. Частицы ZnO , введённые в цеолит бета, не обладают таким свойством, по-видимому, из-за неспособности в достаточной степени поляризовать связь

C–H в молекуле метана или, другими словами, активировать её. Ионы Zn²⁺, напротив, эффективно поляризуют связь C–H, что приводит к её ослаблению и разрыву.

3.2.3 Описание реакционной способности центров Zn²⁺ в цеолитах

Каталитически активные ионные центры в цеолитах можно описать в рамках модели парного льюисовского центра Mⁿ⁺⋯⋯O[−] (по аналогии с центрами Mⁿ⁺–O^{2−} на поверхности оксидов металлов) [665, 666], где Mⁿ⁺ – внекаркасный катион металла, а O – атом кислорода фрагмента Si–O[−]–Al из каркаса цеолита. Концепция стерически затруднённых льюисовских пар кислота–основание (FLP – Frustrated Lewis Pair) используется в гомогенном катализе [667, 668] и, вероятно, применима и для гетерогенных катализаторов. Примеры свойств ионов Zn²⁺, находящихся в ограниченном объеме пор цеолитов бета и ZSM-5 (см. разделы 3.2.1 и 3.2.2), показывают, что модель парного центра Zn²⁺⋯⋯O[−] действительно помогает описать наблюдаемые превращения метана. Считается [141, 144, 272, 580], что льюисовская кислотность иона Zn²⁺ в цеолитах является определяющей для активации лёгких алканов. В теоретических работах [144, 615, 669] обсуждается связь между частичным зарядом на центре Zn²⁺ и активностью Zn-модифицированных цеолитов. Однако внутри каналов цеолита ионы Zn²⁺ могут располагаться в разных катионаобменных позициях, которые обеспечивают отличные друг от друга локальные окружения и геометрии активного центра, а значит, такие центры в цеолитах могут иметь неоднородные свойства. Ввиду этого, задача по описанию связи между структурой/свойствами центра Zn²⁺ и его реакционной способностью является достаточно трудной [524]. Кислотную силу таких центров можно косвенно оценить, исходя из экспериментальных данных, например, путём измерения теплоты адсорбции молекул-зондов или наблюдения за их спектральными характеристиками (частота колебания связи), меняющимися при взаимодействии с катионами металлов [670]. Например, в работе [671] получена корреляция между теплотой адсорбции CO₂ и энергией активации для реакции диссоциации связи C–H в метане на катализаторах La₂O₃. Для Zn-содержащих цеолитов таких исследований пока не проводилось. Поэтому в рамках данной диссертационной работы с использованием методов квантовой химии нами проанализированы возможные корреляции между свойствами центра Zn²⁺⋯⋯O[−] и его реакционной способностью в отношении диссоциации метана. Результаты, обсуждаемые далее, опубликованы и подробно описаны в работе [218].

В качестве модели для исследования выбрали цеолит бета (полиморфная модификация A), содержащий ионы Zn²⁺. Оптимизация структуры цеолита бета проводилась с использованием периодической модели в рамках DFT (программный пакет VASP 5.3.5 [538], функционал PBE [539], поправка D3BJ [514, 515], базисный набор на основе плоских волн). Полученные параметры элементарной ячейки (a = b = 12.61 Å, c = 26.32 Å, α = β = γ = 90°) близки к

экспериментальным $a = b = 12.63 \text{ \AA}$ и $c = 26.19 \text{ \AA}$. Структура цеолита содержит 9 уникальных кристаллографических позиций для атомов кремния (Рисунок 51а). Для расположения катионов цинка выбрали 11 различных позиций в структуре цеолита бета (Рисунок 51б,в) с соответствующим размещением атомов алюминия для компенсации заряда иона Zn^{2+} . Изученные

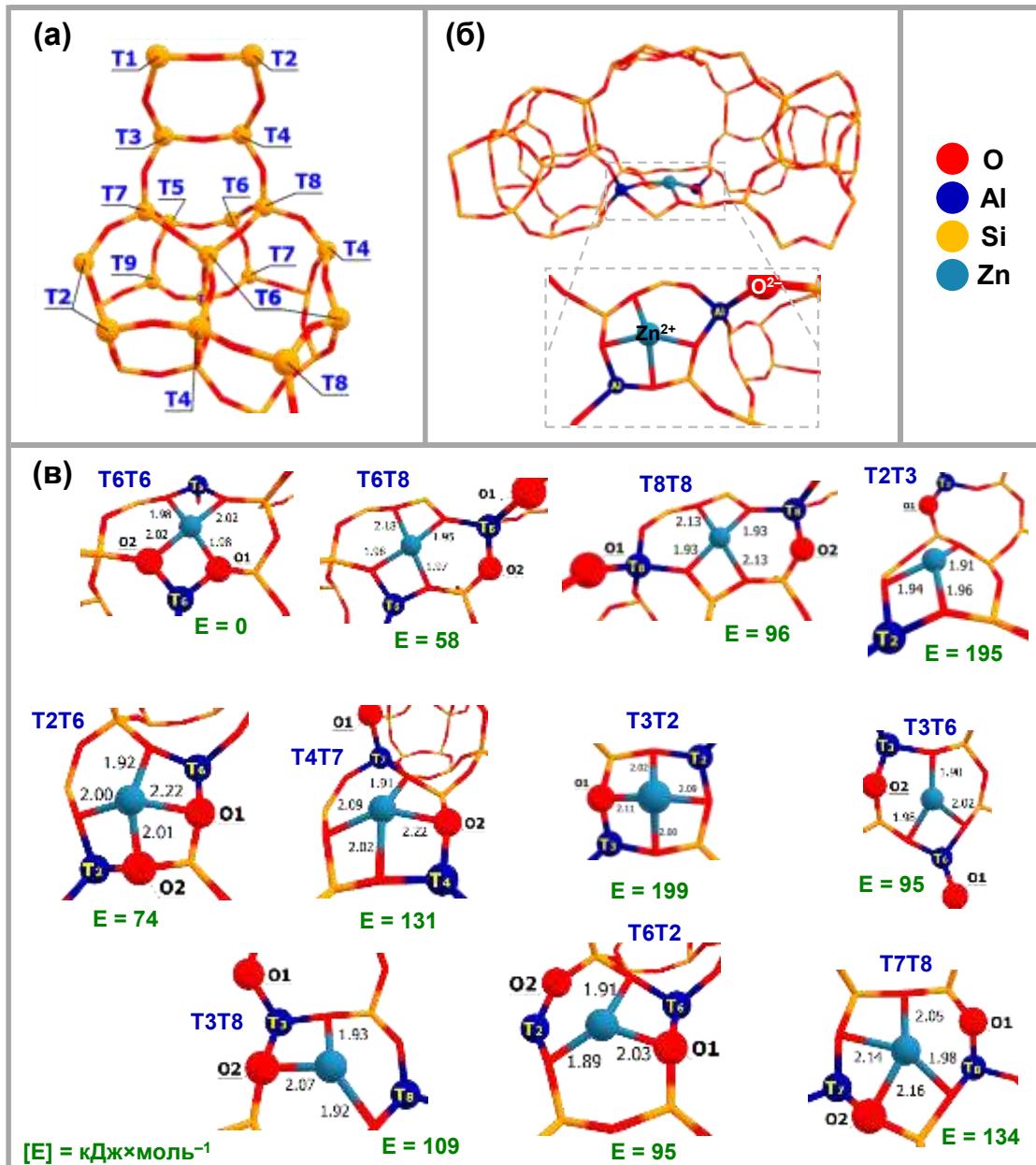


Рисунок 51 – Фрагмент структуры цеолита бета (ВЕА, полиморфная модификация А) с указанием кристаллографических Т-позиций (а); фрагмент оптимизированной структуры цеолита бета с внекаркасным ионом Zn^{2+} , указана льюисовская пара $Zn^{2+}\cdots O^-$ (б); оптимизированные структуры парных центров $Zn^{2+}\cdots O^-$, расположенных в различных центрах каркаса цеолита бета (указаны Т-позиции, в которых располагаются атомы Al, и расстояния в \AA до ближайших атомов О каркаса цеолита), и их относительная электронная энергия Е (в)

структуры центров обозначены согласно Т-позициям, в которых находятся атомы алюминия, например T2T6 (Рисунок 51в). Для каждого из ионов Zn^{2+} выбрали по два атома кислорода в каркасе цеолита (обозначены как O1 и O2) для представления льюисовской пары $Zn^{2+}\cdots O^-$.

Следующая схема использовалась для анализа реакции диссоциации метана на парных центрах $Zn^{2+}\cdots O^-$ в цеолите бета (Рисунок 52а): адсорбция метана (ΔE_{ads} – энергия адсорбции), образование переходного состояния TS (ΔE_{int}^\ddagger – истинная энергия активации), диссоциация связи C–H с образованием частицы цинк-метила (ΔE_r – энергия реакции). В качестве определяемого параметра использовали изменение электронной энергии системы на каждой из стадий. Рисунок 52б показывает энергетические профили для диссоциации метана на разных парах $Zn^{2+}\cdots O^-$ (представлено 5 из 11 рассчитанных вариантов, которые наиболее показательны для дальнейших рассуждений). Видно, что полученные значения энергетических параметров сильно варьируются. Например, величина ΔE_{int}^\ddagger изменяется в диапазоне 45–131 кДж/моль, а величина ΔE_r – от 62 до –89 кДж/моль. Интересно, что энергия активации ΔE_{int}^\ddagger зависит от выбора атома кислорода, который составляет пару иону Zn^{2+} (см. результат для случаев T4T7O1 и T4T7O2). Обнаружено также, что параметры ΔE_{int}^\ddagger , ΔE_{app}^\ddagger , ΔE_r коррелируют с относительной стабильностью центра Zn^{2+} в цеолите (Рисунок 53а). Видно, что чем более стабилен центр, тем выше активационный барьер реакции ΔE_{int}^\ddagger , ΔE_{app}^\ddagger и более положительна энергия реакции ΔE_r .

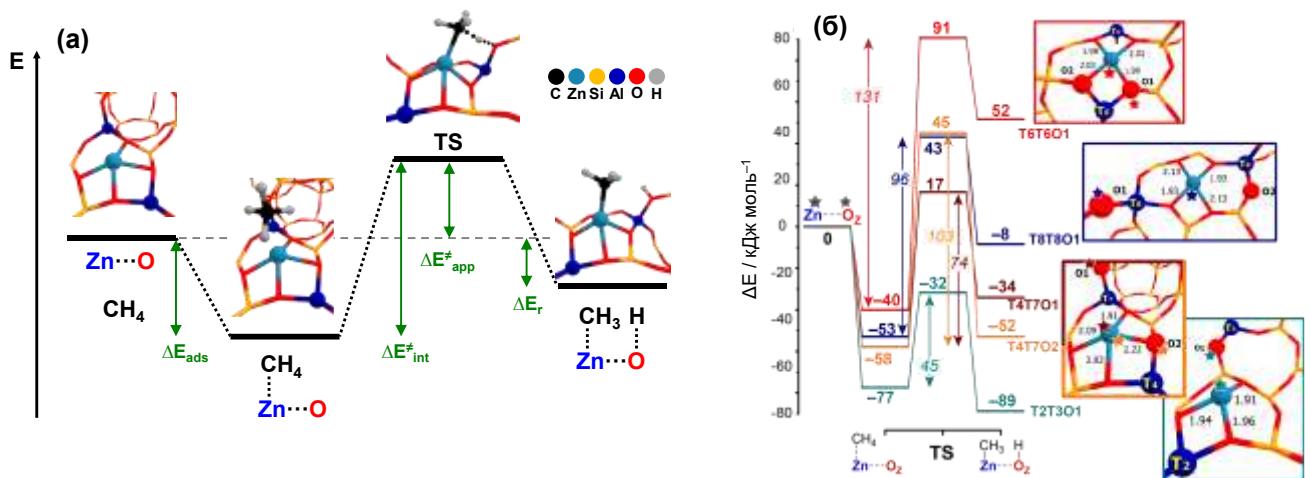


Рисунок 52 – Основные стадии реакции диссоциации метана на парном центре $Zn^{2+}\cdots O^-$ (а) с указанием энергетических параметров: энергии адсорбции ΔE_{ads} , истинной ΔE_{int}^\ddagger и кажущейся ΔE_{app}^\ddagger энергий активации, изменения энергии в ходе реакции ΔE_r ; энергетические профили для диссоциации метана на разных парных центрах $Zn^{2+}\cdots O^-$ (б) с указанием относительной электронной энергии каждой из стадий; все энергии даны в кДж/моль

Далее проверили наличие возможных корреляций между величиной ΔE_{int}^\neq для диссоциации метана на парных центрах $Zn^{2+}\cdots O^-$ и теплотой адсорбции разных молекул-зондов. Для исследования выбрали наиболее часто используемые зонды [404, 439, 672], монооксид углерода [438, 673, 674], ацетонитрил [657, 675], пиридин [616, 676], а также метан. Энергию адсорбции (ΔE_{ads}) рассчитывали методом DFT. Для случая ионов Zn^{2+} в цеолите бета показано (Рисунок 53б), что величина ΔE_{ads} для указанных зондов слабо коррелирует ($R^2 = 0.44\text{--}0.57$) с энергией активации ΔE_{int}^\neq для диссоциации метана. Таким образом, можно заключить, что теплота адсорбции стандартных молекул-зондов не является надежным параметром для описания реакционной способности парных центров $Zn^{2+}\cdots O^-$ и может применяться только для грубой оценки. Можно предположить, что использование более специфического зонда, который в силу своего строения способен взаимодействовать не с отдельным ионом Zn^{2+} , как это делают CO, метан, ацетонитрил и пиридин (Рисунок 54), но с парным центром $Zn^{2+}\cdots O^-$, является более правильным подходом. В качестве такого специфического зонда рассмотрим пиррол [677]. Видно, что структура адсорбционного комплекса пиррола (Рисунок 54) воспроизводит структуру переходного состояния для реакции диссоциации метана на парном центре $Zn^{2+}\cdots O^-$ (Рисунок 52а). В таком случае получается, что энергия адсорбции пиррола ΔE_{ads} на центрах $Zn^{2+}\cdots O^-$ хорошо коррелирует ($R^2 = 0.80$) с энергией активации ΔE_{int}^\neq для диссоциации метана. Это означает, что пиррол, действительно, является подходящим зондом для изучения и описания реакционной способности льюисовских пар $Zn^{2+}\cdots O^-$ в цеолитах в отношении активации связи C–H в метане. Подобный результат также подтверждает необходимость рассматривать активные

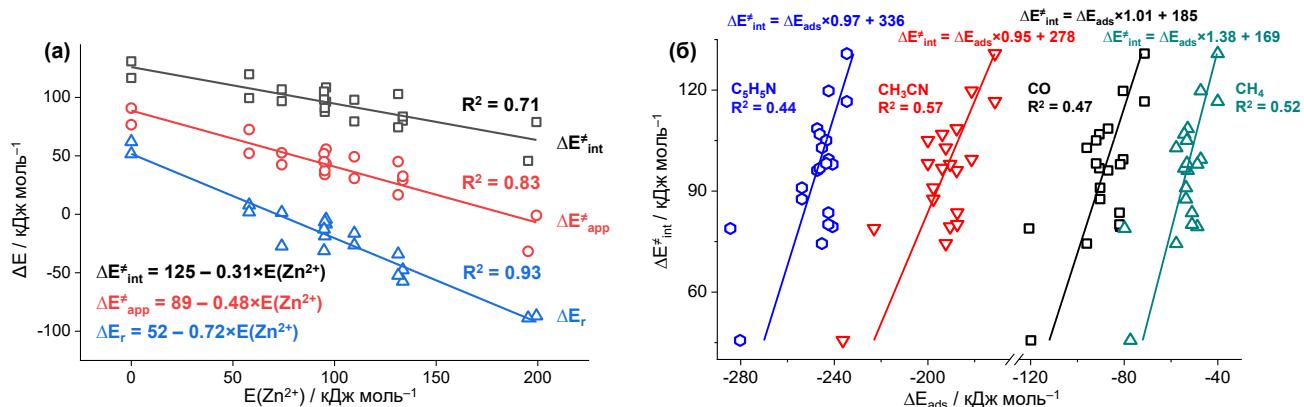


Рисунок 53 – Зависимость энергетических параметров ΔE_{int}^\neq , ΔE_{app} и ΔE_r для реакции диссоциации метана на парном центре $Zn^{2+}\cdots O^-$ в цеолите бета от относительной электронной энергии $E(Zn^{2+})$ ионного центра Zn^{2+} (а); зависимость энергии активации ΔE_{int}^\neq от энергии адсорбции ΔE_{ads} молекул-зондов, пиридина, монооксида углерода, ацетонитрила и метана (б)

центры Zn^{2+} в цеолитах в виде льюисовских пар $Zn^{2+}\cdots O^-$ для адекватного предсказания их реакционной способности.

Таким образом, данные, полученные методами DFT для реакции диссоциации метана на льюисовских парных центрах $Zn^{2+}\cdots O^-$ в цеолите Zn^{2+}/BEA , показывают, что энергетические параметры реакции (энергия реакции, активационный барьер) изменяются в зависимости от расположения иона Zn^{2+} в поре цеолита. Показано, что для более стабильных катионных центров наблюдается большая энергия активации и более положительная энергия реакции. Представленные результаты демонстрируют, что энергия адсорбции традиционно используемых молекул-зондов (пиридин, монооксид углерода, ацетонитрил) может использоваться только для грубой оценки реакционной способности льюисовских парных центров $Zn^{2+}\cdots O^-$ в цеолитах. Анализ свойств центров $Zn^{2+}\cdots O^-$ необходимо проводить с использованием специфических зондов, например пиррола, теплота адсорбции которого хорошо коррелирует ($R^2 = 0.80$) с активационным барьером для реакции диссоциации метана. Это связано с тем, что структуры адсорбционного комплекса пиррола и переходного состояния для реакции диссоциации связи C–H на центрах $Zn^{2+}\cdots O^-$ похожи. В результате сделан вывод о применимости концепции льюисовских пар кислота-основание (FLP – Frustrated Lewis Pair) для описания свойств ионов Zn^{2+} в цеолитах.

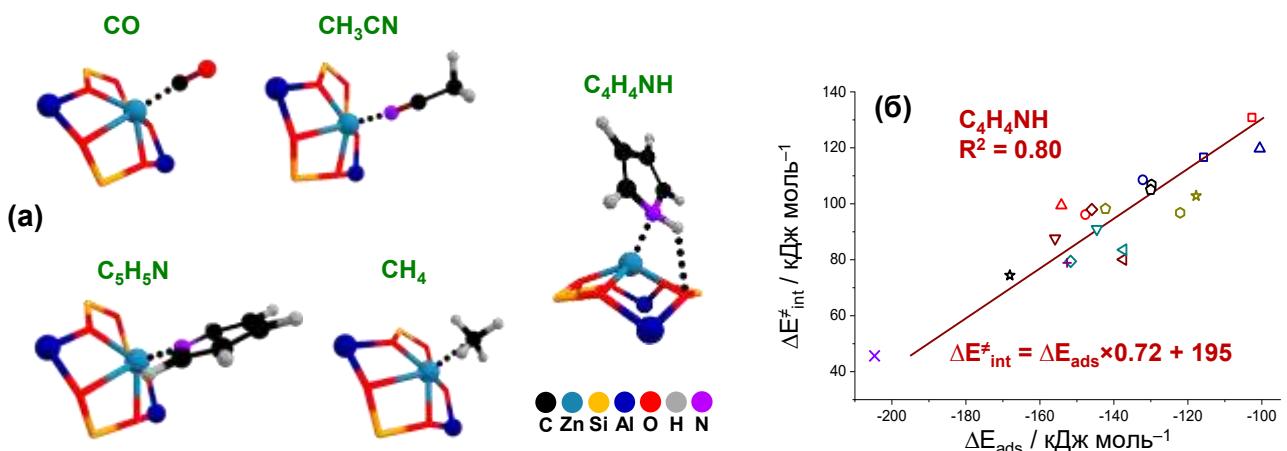


Рисунок 54 – Структура адсорбционных комплексов пиридина, монооксида углерода, ацетонитрила, метана и пиррола на центрах Zn^{2+} ($Zn^{2+}\cdots O^-$) в цеолите бета (а); зависимость энергии активации ΔE_{int}^\ddagger для диссоциации метана от энергии адсорбции ΔE_{ads} пиррола (б)

3.3 Ag-содержащий цеолит ZSM-5

3.3.1 Механизм ароматизации метана с участием ионов Ag^+

За последнее время предпринято несколько попыток [99, 102-104, 282, 289] установить, каким образом происходит активация метана на Ag-модифицированных цеолитах. Считается, что активными центрами являются катионные серебросодержащие частицы, например Ag^+ или Ag_3^+ , которые осуществляют диссоциацию связи C–H с образованием гидридов Ag–H и поверхностных метокси-групп. Однако для подтверждения такого механизма активации получены только косвенные данные [102-104, 289]. В частности, в работе [289] образование частиц Ag–H наблюдали только для превращения метана на цеолите Ag-Y (Ag-FAU), но не на цеолите Ag-ZSM-5. Метокси-частицы не обнаружены ни в одной из работ. Кроме того, согласно результатам квантово-химических расчётов [152], алкильный путь активации метана является энергетически более выгодным по сравнению с карбениевым (Рисунок 4). Другими словами, диссоциация связи C–H должна происходить с образованием частиц $\text{Ag}-\text{CH}_3$ и группы O–H, однако это также не подтверждено экспериментально. Таким образом, важной, но не решённой задачей, остаётся обнаружение и идентификация первичных поверхностных интермедиатов, образующихся из метана на Ag-модифицированных цеолитах, а также исследование их реакционной способности.

В рамках данной диссертационной работы проведены эксперименты по изучению механизма активации и превращения метана на цеолите ZSM-5, содержащем ионы Ag^+ . Исследование проводили для образца Ag/H-ZSM-5(1) (серия MFI-1, раздел 1.2.3) методом ^{13}C ЯМР КП/ВМУ. Представленные в разделах 3.3.1 и 3.3.2 результаты опубликованы в работе [199]. Данная статья [199] входит в диссертационную работу только в части описанных ниже результатов, но содержит также данные по изучению кинетики реакции дейтеро-водородного обмена метана- d_4 с БКЦ цеолита Ag/H-ZSM-5(1).

Рисунок 55 показывает спектры ^{13}C ЯМР КП/ВМУ метана- ^{13}C , адсорбированного на цеолит Ag/H-ZSM-5, при температурах 298–823 К. Сигнал от исходного метана- ^{13}C наблюдается на –16 м. д. при 298–623 К (Рисунок 55а,б,в). После прогрева образца при температуре 573 К в спектре появляется сигнал на 59 м. д. (Рисунок 55б). Химический сдвиг данного сигнала типичен для метокси-частиц O–CH₃ на поверхности цеолитов [154, 155, 333, 334, 631, 632] и гетерополикислот [633, 634]. Таким образом, обнаружено образование метокси-частиц из метана на цеолите Ag/H-ZSM-5. При температуре 623–673 К в спектрах появляются сигналы на 4 и 109 м. д. (Рисунок 55в,г). Интенсивность первого сигнала уменьшается при повышении температуры от 623 до 673 К, а интенсивность второго сигнала при этом растёт. Сигнал на 4 м. д. относится к

этану [137]. Сигнал на 109 м. д. свидетельствует об образовании этилена. Интересно, что наблюдаемый химический сдвиг для этого сигнала отличается от сдвига для газообразного алкена (122 м. д.) [678], что указывает на образование π -комплекса этилена с ионами Ag^+ в цеолите. Ранее аналогичное наблюдение было сделано для адсорбции этилена на Ag/SiO_2 [678] и $\text{Ag/Al}_2\text{O}_3$ [679]. Этан и этилен обнаруживаются методом газовой хроматографии как продукты конверсии метана на цеолите Ag/H-ZSM-5 [282, 284]. Широкий сигнал на 128 м. д., появляющийся после реакции метана при температуре 723 К, свидетельствует об образовании бензола (Рисунок 55д) [154, 155, 582]. При температуре 773 К в спектре появляются сигналы на 20 и 132 м. д., относящиеся к метильной группе и атомам углерода бензольного кольца толуола или ксиолов (Рисунок 55е) [582]. Полученные данные показывают, что цеолит Ag/H-ZSM-5 способен превращать чистый метан в ароматические углеводороды, чего в ранних работах [282, 284] не сообщалось. Интермедиатами такого превращения являются этан и этилен.

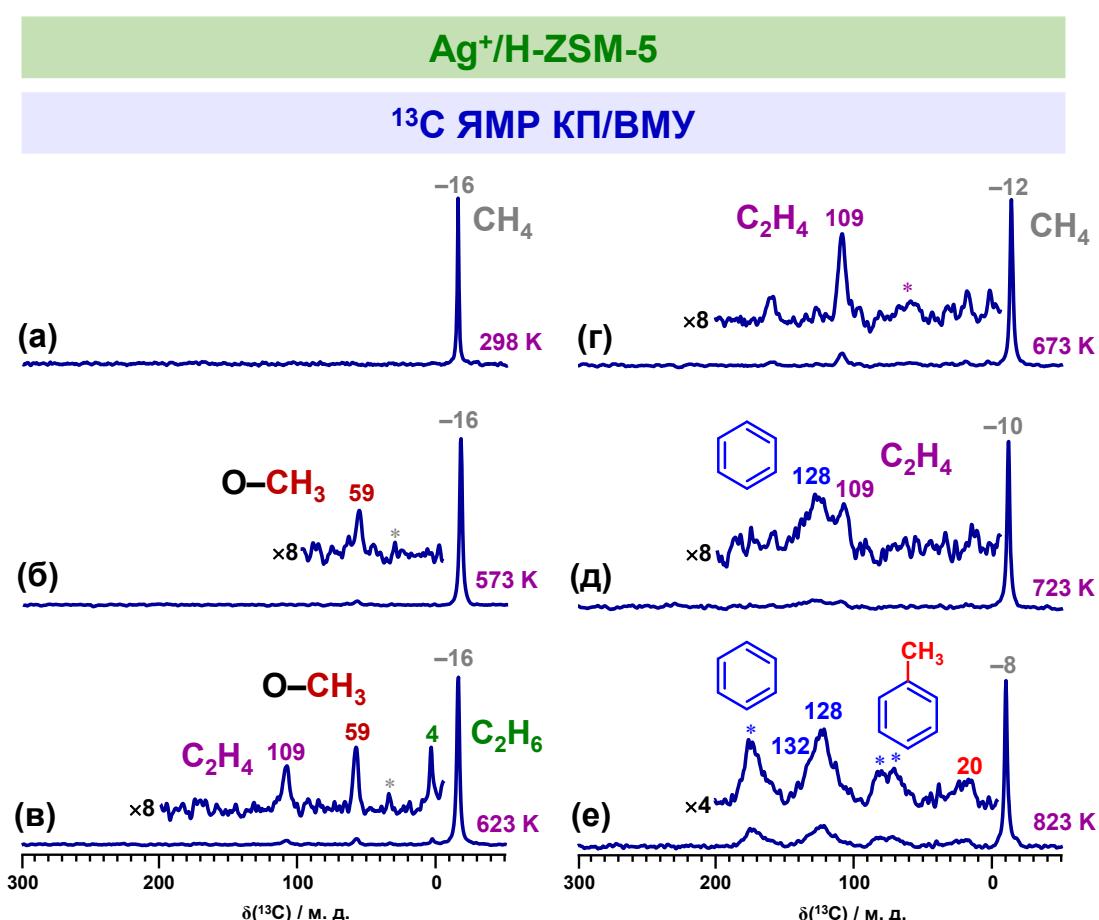


Рисунок 55 – Спектры ЯМР КП/ВМУ на ядрах ^{13}C метана- ^{13}C , адсорбированного на цеолит Ag/H-ZSM-5 , при 298 К (а) и после прогрева при температурах 573 К (б), 623 К (в), 673 К (г), 723 К (д) и 823 К (е) в течение 1 ч; боковые полосы вращения обозначены символом *

Рисунок 56 показывает спектры ^{13}C ЯМР КП/ВМУ этана, адсорбированного на цеолит Ag/H-ZSM-5, при температурах 298–673 К. Исходный этан виден по сигналу на 4 м. д. (Рисунок 56а). После прогрева образца при температурах 523–573 К в спектрах появляется и растёт по интенсивности сигнал на 109 м. д. (Рисунок 56б,в), принадлежащий π -комплексу этилена с ионами Ag^+ . При температуре 673 К продуктами реакции этана являются бензол и его метилзамещённые производные, толуол и ксиолы [582], которые обнаруживаются по сигналам на 20, 126 и 145 м. д. (Рисунок 56г).

Рисунок 57 показывает спектры ^{13}C ЯМР КП/ВМУ этилена, адсорбированного на цеолит Ag/H-ZSM-5, при температурах 298–823 К. Адсорбция этилена на цеолите ZSM-5, содержащем ионы Ag^+ , действительно, приводит к образованию π -комплекса алкена, который наблюдается по сигналу на 109 м. д. (Рисунок 57а). Такой π -комплекс, как видно, стабилен в температурном интервале 298–673 К (Рисунок 57а,б), что необычно для цеолита, содержащего БКЦ, которые быстро олигомеризуют алкены уже при комнатной температуре [68, 680-683]. Превращение π -комплекса этилена начинается только при температуре 823 К, причём оно происходит очень быстро (Рисунок 57в). Это не позволило обнаружить поверхностные интермедиаты, наблюдали

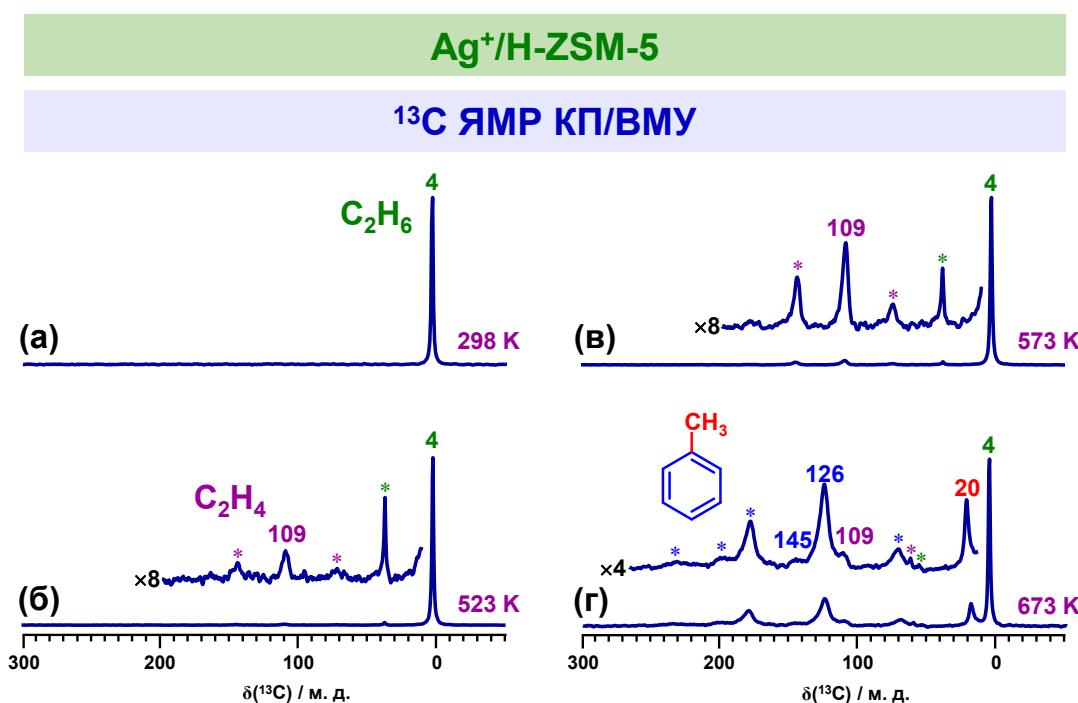


Рисунок 56 – Спектры ЯМР КП/ВМУ на ядрах ^{13}C этана, адсорбированного на цеолит Ag/H-ZSM-5, при 298 К (а) и после прогрева при температурах 523 К (б), 573 К (в), 673 К (г) в течение 1 ч; в качестве реагента использовали ($1\text{-}^{13}\text{C}$)этан, содержащий одну метку ^{13}C на молекулу; боковые полосы вращения обозначены символом *

только образование продукта – бензола (сигнал на 128 м. д.). При добавлении в реакционную смесь метана наблюдаемая картина превращения меняется. Стабильность π -комплекса этилена в присутствии метана снижается, вероятно, в результате конкуренции между углеводородами за центры адсорбции Ag^+ , и его превращение начинается уже при температуре 673 К (Рисунок 57д). При этом наблюдается набор сигналов на 15–30 и 126–142 м. д. от метильных, метиленовых групп и фрагментов C=C, соответственно, в составе интермедиатов превращения этилена. Такой набор сигналов характерен для олигомерных алканов [68, 681–683]. Кроме того, в спектре виден слабый сигнал на 88 м. д., который относится к алкоксидным частицам, образующимся из алканов при их протонировании БКЦ на поверхности Н-форм цеолитов [56, 68]. В дальнейшем при повышении температуры олигомерные алканы превращаются в ароматические углеводороды, преимущественно бензол (Рисунок 57е).

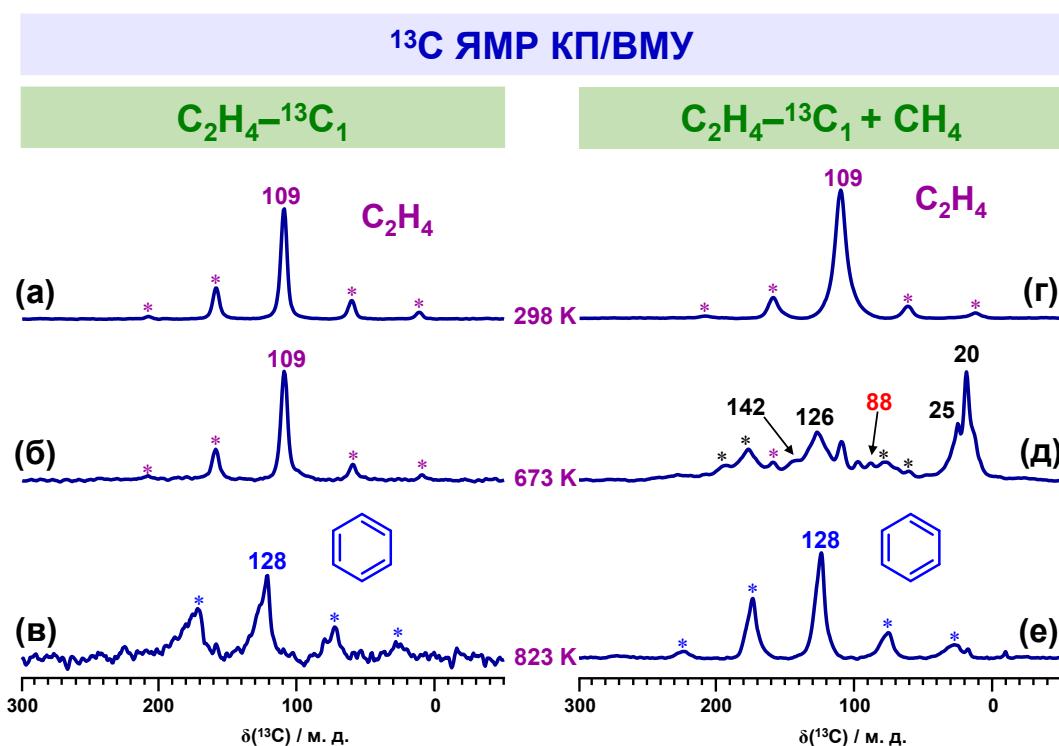
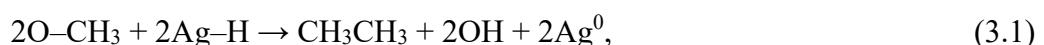


Рисунок 57 – Спектры ЯМР КП/ВМУ на ядрах ^{13}C этилена, адсорбированного на цеолит Ag/H-ZSM-5, при 298 К (а) и после прогрева при температурах 673 К (б), 823 К (в) в течение 15 мин; спектры ЯМР КП/ВМУ на ядрах ^{13}C этилена и метана (1:1), адсорбированных на цеолит Ag/H-ZSM-5, при 298 К (г) и после прогрева при температурах 673 К (д), 823 К (е) в течение 15 мин; в качестве реагента использовали ($1\text{-}^{13}\text{C}$)этилен, содержащий одну метку ^{13}C на молекулу; боковые полосы вращения обозначены символом *

Таким образом, полученные данные позволяют предложить механизм превращения метана на цеолите Ag/H-ZSM-5 (Рисунок 58). Можно утверждать, что активация метана на центрах Ag^+ происходит по карбениевому пути. Методом ^{13}C ЯМР КП/ВМУ наблюдали (Рисунок 55) образование поверхностных метокси-частиц $\text{O}-\text{CH}_3$ из метана на цеолите Ag/H-ZSM-5, при этом частицы $\text{Ag}-\text{CH}_3$ (сигнал на $-5\div-15$ м. д. [684]) не обнаружены. Полученные результаты подтверждают гипотезу [99, 102-104, 289] о карбениевом пути активации метана на Ag-содержащих цеолитах.

Вторая стадия превращения – образование этана (Рисунок 55), который далее дегидрируется в этилен (Рисунок 56). Полученные данные показывают, что за образование первой связи C–C, молекулы этана, отвечают метоксидные частицы, которые являются первым интермедиатом, образующимся на поверхности катализатора. Это может проходить по двум возможным путям: (1) рекомбинация метильных радикалов [632, 685], которые образуются из метокси-групп, по реакции



(2) взаимодействие метокси-частицы с молекулой метана (Рисунок 58а). Чтобы проверить, какой из вариантов реализуется, провели дополнительные эксперименты. Для этого приготовили два образца цеолита Ag/H-ZSM-5 с поверхностными метокси-группами, образовавшимися при 573 К из метана- ^{13}C . При этом для одного из образцов избыток непрореагировавшего метана был удален полностью, а для второго лишь частично. Рисунок 59а,б показывает соответствующие спектры ^{13}C ЯМР КП/ВМУ, в которых наблюдается либо только сигнал на 59 м. д. от метокси-групп, либо два сигнала на 59 и -14 м. д. от поверхностных частиц и метана, соответственно. Прогрев образца, содержащего изначально только метокси-частицы, при 623 К в течение

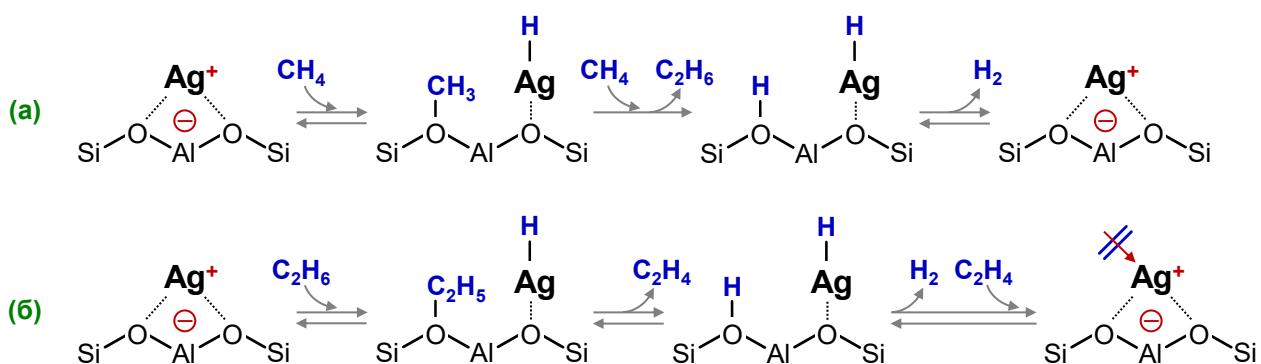


Рисунок 58 – Диссоциативная адсорбция метана на ионах Ag^+ в цеолите ZSM-5 и образование этана с участием метокси-частиц (а); дегидрирование этана в этилен на центре Ag^+ (б)

непродолжительного времени (5 мин) приводит к исчезновению сигнала на 59 м. д. и появлению другого сигнала на 126 м. д. от CO_2 , что свидетельствует о превращении интермедиата по пути окисления. Для второго образца, напротив, после реакции при 623 К наблюдаются сигналы от этана (4 м. д.), этилена (109 м. д.) и олигомерных алканов (16, 28 м. д.). Полученные данные говорят в пользу образования связи C–C в этане путём реакции между метокси-частицами и молекулами метана (Рисунок 58а).

Следующая стадия превращения – дегидрирование этана в этилен (Рисунок 58б). Можно предположить, что активация этана происходит аналогично метану, т. е. с участием ионов Ag^+ и образованием поверхностных частиц $\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$ и $\text{Ag}-\text{H}$. Однако этокси-подобные интермедиаты, которые должны иметь сигналы на 59–61 ($-\text{CH}_2-$) и 14–16 ($-\text{CH}_3$) м. д. [686, 687], зафиксированы методом ^{13}C ЯМР КП/ВМУ не были (Рисунок 56). Этокси-частицы являются формой существования этилена, адсорбированного на БКЦ цеолита, и, поэтому, могут находиться с ним

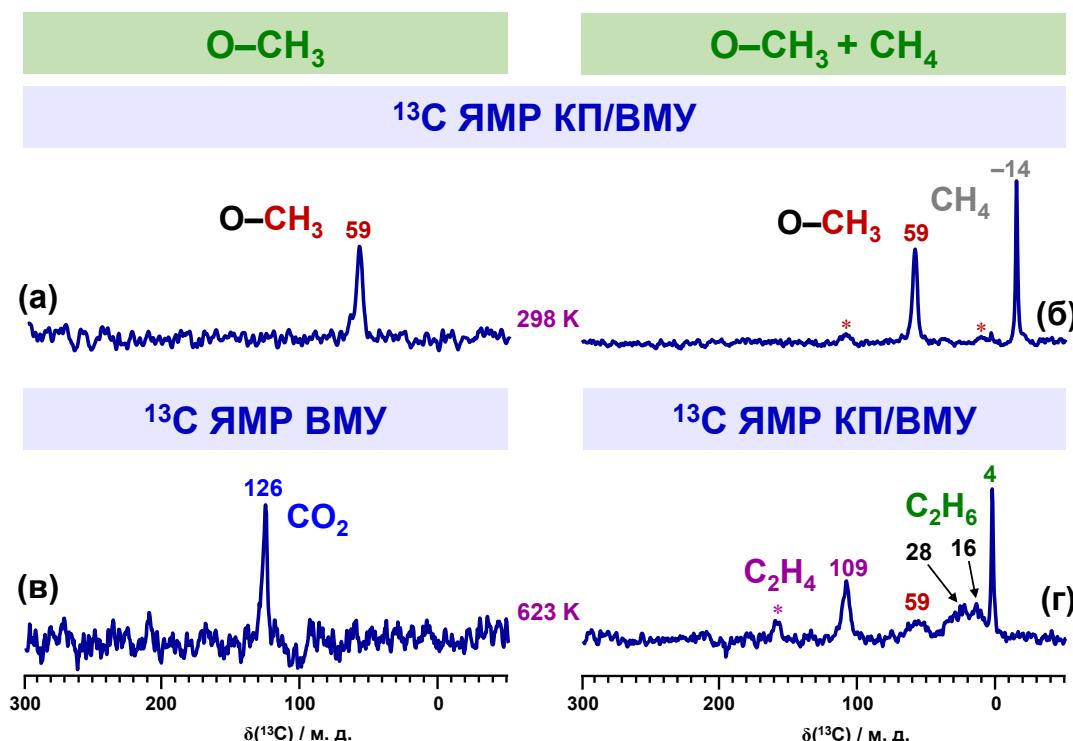


Рисунок 59 – Спектры ЯМР КП/ВМУ на ядрах ^{13}C метокси-частиц (избыток метана откачен при 353 К в течение 16 ч) (а) и метокси-частиц и метана- ^{13}C (метан откачен частично в течение 10 мин при 298 К) (б) на цеолите Ag/H-ZSM-5 при 298 К; Спектр ЯМР ВМУ на ядрах ^{13}C образца (а) после прогрева при температуре 623 К в течение 5 мин (в); Спектр ЯМР КП/ВМУ на ядрах ^{13}C образца (б) после прогрева при температуре 623 К в течение 5 мин (г); боковые полосы вращения обозначены символом *

в равновесии. Депротонирование этокси-частицы приводит к образованию (десорбции) этилена, который далее адсорбируется на ионе Ag^+ в виде π -комплекса (Рисунок 58б). Из полученных спектров (Рисунок 57) следует, что π -комплекс этилена с Ag^+ является стабильным состоянием. По-видимому, указанное равновесие «этокси-частица/этилен» (Рисунок 58б) сдвинуто в сторону алкена (π -комплекса), что и объясняет отсутствие в спектрах сигналов от этокси-частиц.

Заключительным этапом превращения метана является олигомеризация и ароматизация этилена (Рисунок 57). Обнаружено, что интермедиатами данного процесса на цеолите Ag/H-ZSM-5 являются поверхностные алкокси-частицы, что говорит об участии БКЦ в превращениях. Соответствующие механизмы подробно обсуждаются во Введении (Рисунок 2, Рисунок 3). Следует отметить, что в данном случае нельзя исключать, что центры Ag^+ также вовлечены в олигомеризацию и ароматизацию этилена, как это далее продемонстрировано для превращения пропилена на цеолите Ag/H-ZSM-5 (раздел 5.5).

3.3.2 Совместное превращение метана и этилена

Полученные данные демонстрируют, что цеолит Ag/H-ZSM-5 способен превращать метан в ароматические углеводороды, преимущественно бензол и толуол. Однако степень такого превращения мала. В литературе в основном исследовали совместное превращение метана с этиленом на Ag-содержащих цеолитах [99, 102-104], причём основным продуктом в условиях проточного реактора являлся пропилен. Авторами работы [104] предположено, что пропилен образуется в результате реакции этилена с метокси-интермедиатами, образующимися из метана. Для установления механизма наблюдаемых превращений провели следующие эксперименты. На цеолит Ag/H-ZSM-5 адсорбировали совместно этилен и метан- ^{13}C , обогащённый изотопом углерода-13, или этилен и метан с естественным содержанием углерода-13. Далее образцы прогревали при 673 и 823 К в течение 15 мин, записывая на каждом из этапов спектры ЯМР КП/ВМУ на ядрах ^{13}C (Рисунок 60). Для сравнения степени превращения метана в различных условиях также использовали спектры образца Ag/H-ZSM-5 с адсорбированным метаном- ^{13}C .

Сравнение полученных спектров (Рисунок 60) показывает, что интенсивность сигналов на 20 и 126 м. д. от олигомерных алканов (отнесение на основании ранее описанных спектров, Рисунок 57) не отличается для случаев превращения этилен/метан- ^{13}C и этилен/метан при температуре 673 К. Это означает, что при таких условиях метан не вовлекается в реакцию, а превращается только этилен. При более высокой температуре (823 К) наблюдаемая картина меняется: интенсивность сигнала на 128 м. д. от ароматических углеводородов существенно выше в спектре для образца с обогащённым метаном- ^{13}C и этиленом по сравнению со спектрами для случаев превращения смеси этилен/метан и чистого метана- ^{13}C . Подобный результат

означает, что при температуре 823 К и в присутствии этилена атомы ^{13}C из метана- ^{13}C переносятся в ароматические продукты реакции. Как уже было отмечено, степень превращения чистого метана значительно ниже.

Также полученные спектры показывают, что образование пропилена, содержащего метку ^{13}C , не происходит в условиях эксперимента. Во-первых, не наблюдается сигналов, которые можно было отнести к пропилену (см. раздел 5.5). Во-вторых, в случае реакции между

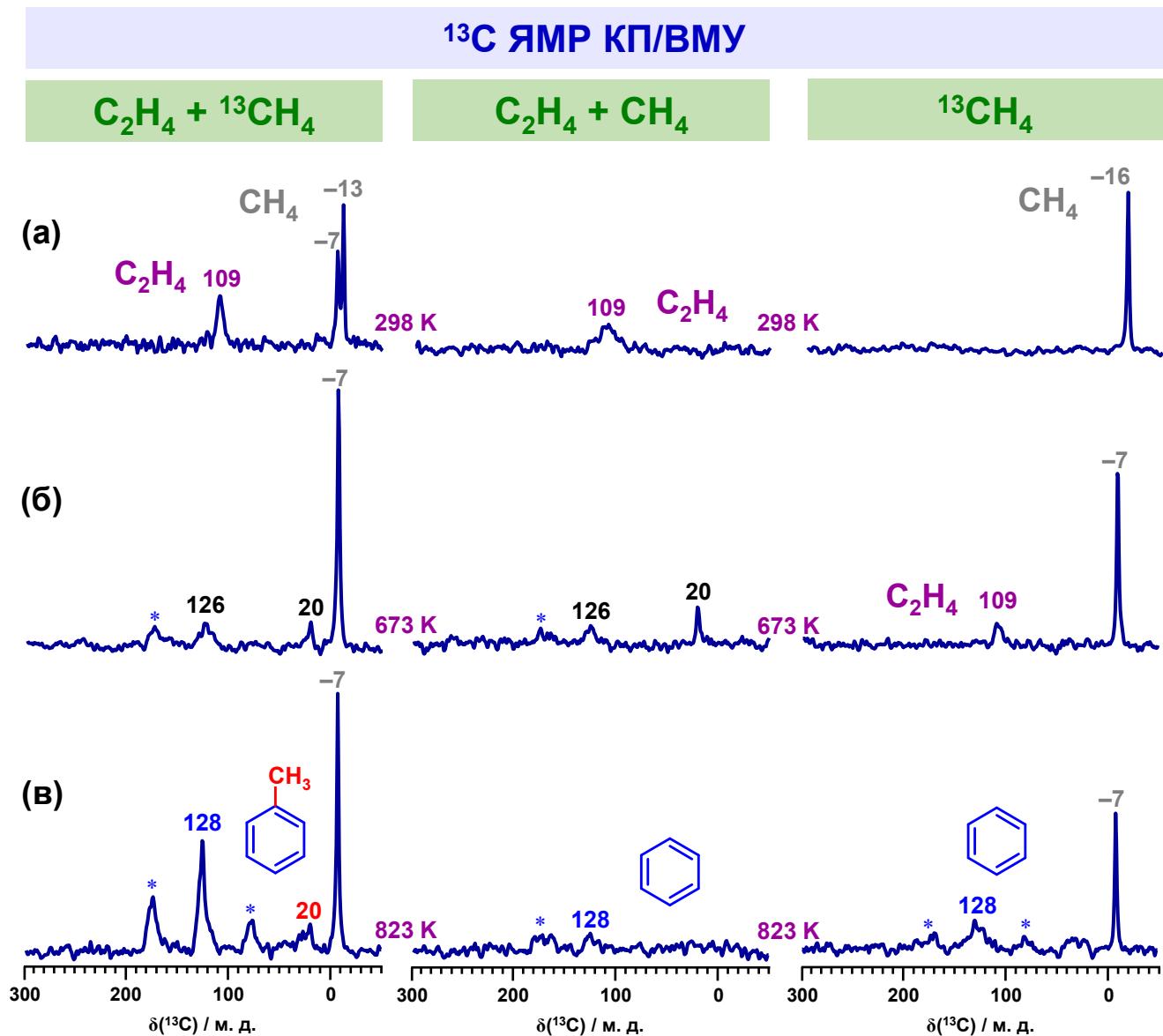


Рисунок 60 – Спектры ЯМР КП/ВМУ на ядрах ^{13}C этилена и метана- ^{13}C (1:1), этилена и метана (1:1), метана- ^{13}C , адсорбированных на цеолит Ag/H-ZSM-5, при 298 К (а) и после прогрева при температурах 673 К (б), 823 К (в) в течение 15 мин; боковые полосы вращения обозначены символом *

метаном- ^{13}C и этиленом образующийся пропилен- ^{13}C вовлекался бы в процесс олигомеризации и более высокомолекулярные алкены обогащались бы меткой ^{13}C . Соответствующие сигналы на 20 и 126 м. д. имели бы большую интенсивность, чего, однако, не наблюдается. Поэтому превращение метана в присутствии этилена в основном осуществляется путём реакции алкилирования ароматических продуктов превращения алкена. Чтобы подтвердить это, был проведён эксперимент по совместному превращению метана- ^{13}C и бензола на цеолите Ag/H-ZSM-5. Полученные спектры ^{13}C ЯМР КП/ВМУ (Рисунок 61) показывают, что при температуре 823 К (15 мин), действительно, реакция алкилирования бензола метаном возможна. В исходном спектре наблюдаются только бензол (128 м. д.) и метан (-8 и -15 м. д.), тогда как в спектре образца после прогрева появляются сигналы на 19 ($-\text{CH}_3$) и 130 ($-\text{C}_6\text{H}_5$) м. д. от толуола, а также на 40 м. д. ($-\text{CH}_2-$) от дифенилметана [582]. Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о превращении метана в метильную группу толуола на цеолите Ag/H-ZSM-5. Аналогичный результат получен для реакции бензола с метаном или метокси-частицами на поверхности цеолитов $\text{Cu}^{2+}/\text{H-ZSM-5}$ и $\text{CuO}/\text{H-ZSM-5}$, а механизм наблюдаемых превращений описан в разделе 3.1.2.

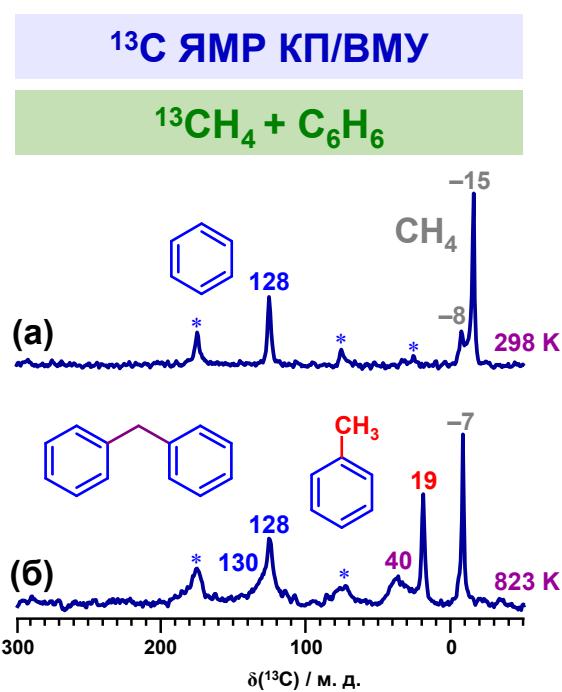


Рисунок 61 – Спектры ЯМР КП/ВМУ на ядрах ^{13}C бензола и метана- ^{13}C , адсорбированных на цеолит Ag/H-ZSM-5, при 298 К (а) и после прогрева при температуре 823 К (б) в течение 15 мин; боковые полосы вращения обозначены символом *

Следует отметить, что спектры для превращения метана и этилена (Рисунок 60) показывают увеличение интенсивности сигнала от ароматического кольца (128 м. д.), а сигнал от метильных групп толуола (21 м. д.) имеет малую интенсивность. Это говорит о преимущественном образовании бензола в качестве продукта совместного превращения метана и этилена, тогда как, согласно, вышеописанным данным (Рисунок 61) основным продуктом должен быть толуол. Такое кажущееся противоречие объясняется тем, что в ходе совместного превращения атомы ^{13}C из метана- ^{13}C сперва переносятся в метильную группу толуола, а затем проникают в ароматическое кольцо посредством механизма расширения/сокращения кольца [154, 155, 334], интермедиатом которого является фенилметильный катион. Обнаружение в продуктах дифенилметана является косвенным доказательством осуществления такого механизма, поскольку он образуется в результате алкилирования бензола фенилметильным катионом [666]. При этом температура 823 К достаточна высока, поэтому образующийся в ходе ароматизации водород участвует в реакции деалкилирования толуола, в результате чего наблюдаемым продуктом является бензол, обогащённый углеродом-13 (Рисунок 60). Для проверки этого предположения провели дополнительный эксперимент. После реакции алкилирования бензола избыток метана- ^{13}C был откачен с цеолита, и к оставшемуся на поверхности толуолу добавили H_2 . Спектры ^{13}C ЯМР КП/ВМУ и ^{13}C ЯМР ВМУ (Рисунок 62) для полученного образца демонстрируют сигналы на 19 и 128 м. д. от толуола. Реакция толуола с H_2 при 823 К (15 мин) приводит к исчезновению сигнала на 19 м. д. и появлению сигнала на -7 м. д. от метана, что доказывает сделанное предположение.

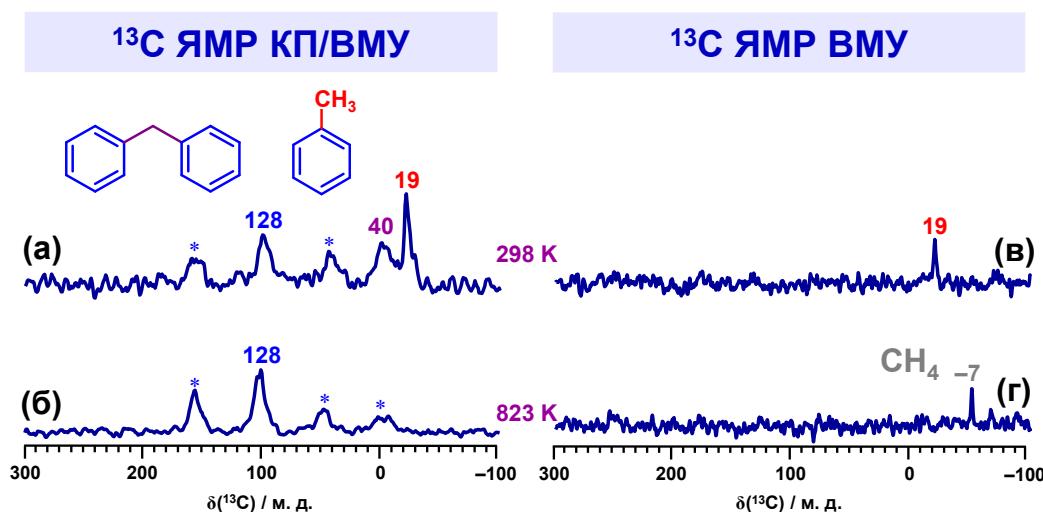


Рисунок 62 – Спектры ЯМР КП/ВМУ и ВМУ на ядрах ^{13}C продуктов превращения метана- ^{13}C и этилена при 823 К на цеолите Ag/H-ZSM-5: после откачки избытка метана при 423 К в течение 3 ч (а,в), адсорбции на цеолит H_2 и прогрева при температуре 823 К в течение 15 мин (б,г); боковые полосы вращения обозначены символом *

Представленные результаты, полученные методом ЯМР ВМУ на ядрах ^{13}C , для превращения метана на цеолите ZSM-5, модифицированном ионами Ag^+ , позволяют сделать следующие заключения. Центры Ag^+ способны активировать метан, что приводит к диссоциации связи C–H по карбениевому пути с образованием поверхностных метокси-частиц. Поверхностные метокси-частицы отвечают за дальнейшее превращение метана по пути прямой ароматизации с последовательным образованием этана, этилена, который стабилизируется ионами Ag^+ в виде π -комплекса, олигомерных алканов и, наконец, ароматических углеводородов, бензола и толуола. Образование первичной связи C–C (этана) происходит по реакции между метаном и метокси-частицами. Центры Ag^+ осуществляют активацию этана с его последующим дегидрированием в этилен. Поверхностные метокси-частицы отвечают за превращение метана в присутствии этилена или бензола. В этом случае возможна реакция алкилирования бензола с образованием метилзамещённых ароматических углеводородов.

3.4 In-содержащий цеолит ZSM-5

3.4.1 Свойства ионных центров InO^+ и In^+

Цеолиты, модифицированные индием, являются одним из примеров катализаторов, способных превращать метан. Первые исследования таких систем проводились параллельно с изучением серебросодержащих цеолитов. Показано [99, 101], что на цеолите In/H-ZSM-5 метан реагирует с этиленом или бензолом с образованием пропилена или толуола, соответственно. Аналогичные превращения наблюдались для цеолита Ag/H-ZSM-5 [102-104]. В результате было предположено, что механизмы действия цеолитов, содержащих индий или серебро, похожи. Активация метана должна проходить по карбениевому пути (Рисунок 4, Рисунок 58а) с образованием поверхностных метокси-частиц, свойства которых определяют все наблюдаемые превращения алкана. Для Ag/H-ZSM-5 нами доказано, что такой механизм, действительно, реализуется (раздел 3.3.1). Однако подобные данные для индийсодержащих цеолитов в литературе отсутствуют. Кроме того, принимая во внимание свойства Ga-модифицированных цеолитов, которые активируют метан по алкильному пути [392], можно предположить схожий механизм действия и для In-модифицированных цеолитов. Как описано в разделе 1.2.4, индий в цеолитах может существовать в форме ионов In^+ или InO^+ , причём в зависимости от условий возможна обратимая трансформация индия из одного состояния в другое ($\text{In}^+ \leftrightarrow \text{InO}^+$). Поэтому непонятно, какой из типов индивидуальных центров отвечает за активацию и превращение метана.

Видно, что из имеющихся в литературе данных невозможно сделать однозначный вывод о механизме активации метана на In-модифицированных цеолитах и о свойствах различных по составу In-содержащих частиц, введённых в цеолиты. Именно поэтому в рамках данной

диссертационной работы была поставлена задача сравнить свойства ионных частиц In^+ и InO^+ , введённых в цеолит ZSM-5, применительно к активации и превращению метана. В данном разделе обсуждаются результаты, полученные для образцов $\text{In}^+/\text{H-ZSM-5}$ и $\text{InO}^+/\text{H-ZSM-5}$ (серия MFI-2, раздел 1.2.4), селективно модифицированных либо ионами In^+ , либо InO^+ . Исследование проводили методами РФЭС, ^1H и ^{13}C ЯМР ВМУ. Представленные в разделах 3.4.1 и 3.4.2 результаты опубликованы в работе [201].

Рисунок 63а показывает спектры ^{13}C ЯМР КП/ВМУ для метана- ^{13}C , адсорбированного на цеолит $\text{InO}^+/\text{H-ZSM-5}$. При комнатной температуре в спектре наблюдается только сигнал на -6 м. д. от метана. После прогрева образца при температуре 523 К в течение 1 ч в спектре дополнительно появляются несколько сигналов. Широкий несимметричный сигнал на -29 м. д. относится к частицам $\text{In}-\text{CH}_3$, на что указывает его химический сдвиг [135, 155, 342, 392, 688, 689] и характерная форма, которая является следствием спин-спинового взаимодействия ядер ^{13}C и квадрупольных ядер ^{117}In [690-693]. Сигнал на 59 м. д. соответствует метокси-группам $\text{O}-\text{CH}_3$ на поверхности цеолита [154, 155, 334, 601]. Сигнал на 176 м. д. относится к поверхностным

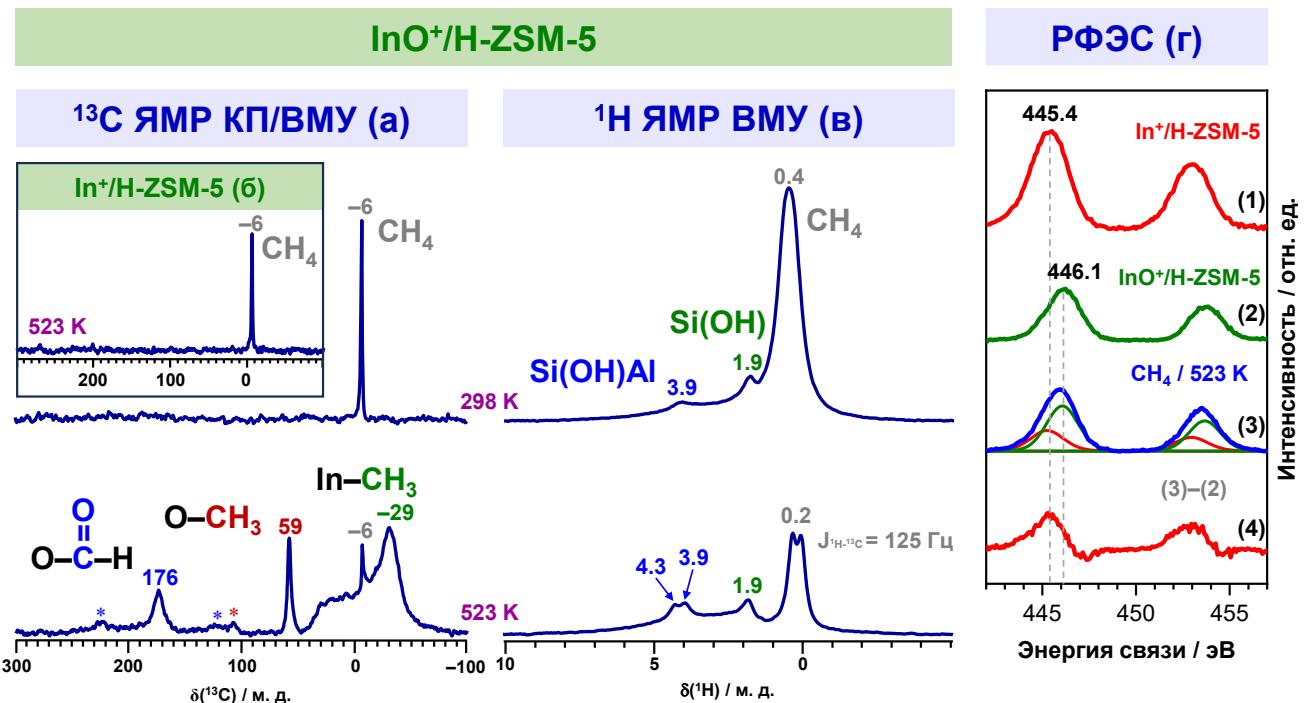
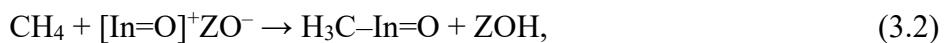


Рисунок 63 – Спектры ЯМР КП/ВМУ на ядрах ^{13}C (а,б) и ЯМР ВМУ на ядрах ^1H метана- ^{13}C , адсорбированного на цеолит $\text{InO}^+/\text{H-ZSM-5}$, при температуре 298 К и после прогрева при 523 К в течение 1 ч; остаточные спектры $\text{In } 3d_{5/2}$ (г) цеолитов $\text{In}^+/\text{H-ZSM-5}$ (1), $\text{InO}^+/\text{H-ZSM-5}$ (2), $\text{InO}^+/\text{H-ZSM-5}$ после реакции с метаном при температуре 523 К в течение 1 ч (3), разностный спектр (3) и (2) показан как (4); боковые полосы вращения обозначены символом *

формиатным частицам $\text{O}-\text{COH}$ [635-637]. Следует отметить, что аналогичный эксперимент для цеолита $\text{In}^+/\text{H-ZSM-5}$ показал (Рисунок 63б), что метан не превращается при 523 К или более высоких температурах. Это свидетельствует о том, что центры In^+ не способны активировать метан. Поэтому далее обсуждаются результаты только для образца $\text{InO}^+/\text{H-ZSM-5}$.

Спектры ^1H ЯМР ВМУ, полученные для метана- ^{13}C на цеолите $\text{InO}^+/\text{H-ZSM-5}$ (Рисунок 63в), показывают, что после реакции при 523 К интенсивность сигнала от метана на 0,2–0,4 м. д. снижается, а интенсивность сигналов на 3,9 и 4,3 м. д. от мостиковых групп $\text{Si}-\text{O}(\text{H})-\text{Al}$ растёт. По результатам количественного анализа спектров получено, что концентрация метана снизилась на 200 $\mu\text{моль}/\text{г}$, а количество групп $\text{Si}-\text{O}(\text{H})-\text{Al}$ увеличилось на 210 $\mu\text{моль}/\text{г}$. Это позволяет заключить, что образование частиц индий-метила, сигнал от которых не наблюдается в спектрах ^1H ЯМР ВМУ по причине большой ширины, происходит согласно уравнению



где ZO^- обозначает центр $\text{Si}-\text{O}^--\text{Al}$ каркаса цеолита. Полученные данные говорят о том, что индий-метил является первичным интермедиатом, образующимся из метана. Метокси-частицы – продукт окисления индий-метила, вероятно, центрами InO^+ . Это подтверждается методом РФЭС (Рисунок 63г): в ходе превращения метана центры InO^+ (сигнал на 446,1 эВ [304]) частично восстанавливаются до состояния In^+ (сигнал на 445,4 эВ [303]).

Описанные экспериментальные результаты позволяют установить механизм активации и дальнейшего превращения метана с участием центров InO^+ в цеолите ZSM-5. Напомним, что центры In^+ неактивны, поскольку, как показано методом ^{13}C ЯМР КП/ВМУ, никакие

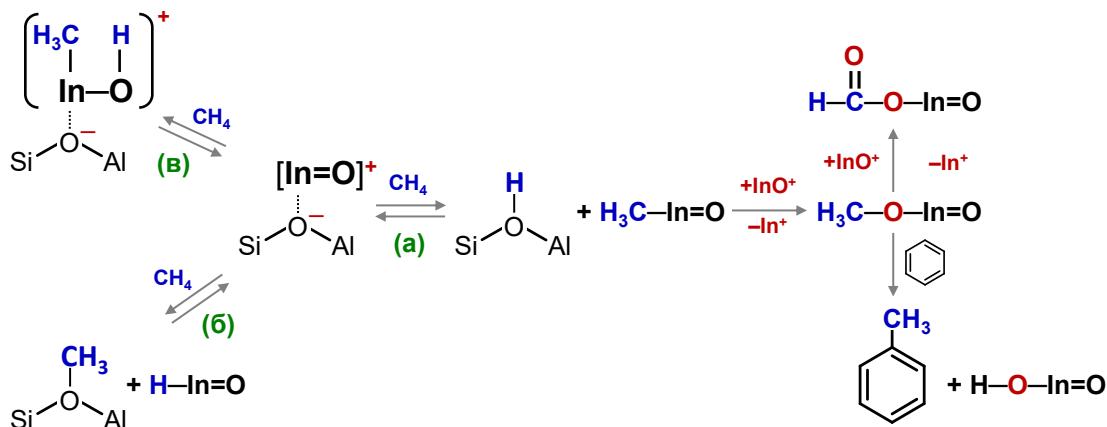


Рисунок 64 – Возможные пути превращения метана на цеолите ZSM-5, содержащем ионные центры InO^+

поверхностные частицы не образуются из метана на цеолите $\text{In}^+/\text{H-ZSM-5}$. Центры типа InO^+ , напротив, способны активировать метан по алкильному пути (Рисунок 64а) с образованием БКЦ (группа $\text{Si}-\text{O}(\text{H})-\text{Al}$) и частицы индий-метила ($\text{H}_3\text{C}-\text{In}=\text{O}$), как это происходит на цеолитах, модифицированных цинком (см. раздел 3.2.1) или галлием [154, 392]. Ранее предложенный [102-104] карбениевый путь активации метана не реализуется, поскольку не согласуется с обнаружением частиц индий-метила (Рисунок 64б). Также экспериментально не подтверждается другой путь активации метана (Рисунок 64в) с гомолитическим разрывом связи $\text{C}-\text{H}$ и образованием частицы $[\text{H}_3\text{C}-\text{In}-\text{OH}]^+\text{ZO}^-$ [555], поскольку методом ^1H ЯМР ВМУ не наблюдали появления групп $\text{In}-\text{OH}$, но только $\text{Si}-\text{O}(\text{H})-\text{Al}$. Дальнейшее превращение частиц индий-метила идёт по пути окисления с образованием метокси- и формиатных групп, что свойственно металлоорганическим соединениям в присутствии кислорода [601, 629, 630]. Данные РФЭС показывают, что центры InO^+ могут выступать в роли окислителя.

3.4.2 Совместное превращение метана и этилена

Для установления механизма совместного превращения метана и этилена на In-модифицированных цеолитах были проведены дополнительные эксперименты. На цеолит $\text{InO}^+/\text{H-ZSM-5}$ адсорбировали совместно этилен и метан- ^{13}C , обогащённый изотопом углерода-13, или этилен и метан, с естественным содержанием углерода-13. Далее образцы прогревали при 673 К в течение 15 мин, записывая на каждом из этапов спектры ЯМР КП/ВМУ на ядрах ^{13}C (Рисунок 65).

Спектры, полученные для образцов до реакции (Рисунок 65а,б), показывают лишь сигнал на -7 м. д. от метана- ^{13}C и набор сигналов на 13–40 м. д. от метильных и метиленовых групп олигомерных алкенов [68, 681-683]. Исходный этилен в спектрах не наблюдается, поскольку быстро превращается в более высокомолекулярные алкены. Такое поведение характерно для этилена на цеолите $\text{InO}^+/\text{H-ZSM-5}$ и в отсутствии метана (см. раздел 5.6). Прогрев образцов (673 К, 1 ч) приводит к тому, что в обоих случаях (Рисунок 65в,г) сигналы олигомеров этилена исчезают из спектров и появляется сигнал на 130 м. д. от простых ароматических углеводородов [582], которые являются продуктами превращения этилена. В случае использования в качестве реагента метана, обогащённого углеродом-13, в спектре (Рисунок 65в) хорошо заметен сигнал на 20 м. д. от метильных групп толуола и/или ксиолов [582]. Подобное наблюдение, как описано ранее в диссертации, указывает на протекание реакции метилирования ароматических молекул метаном.

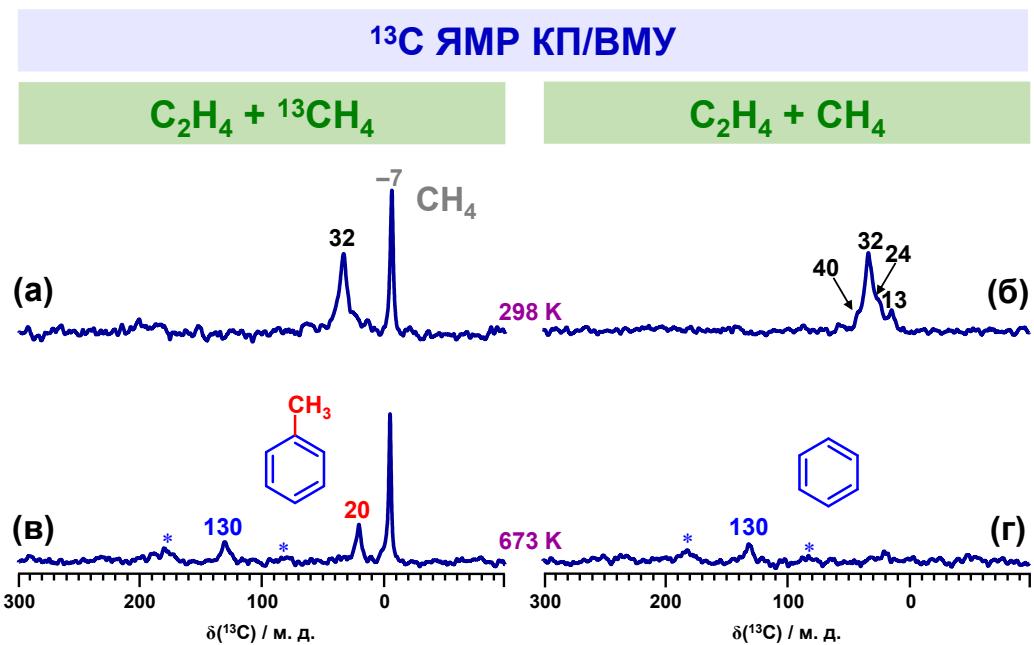


Рисунок 65 – Спектры ЯМР КП/ВМУ на ядрах ^{13}C этилена и метана- ^{13}C (1:1), этилена и метана (1:1), метана- ^{13}C , адсорбированных на цеолит $\text{InO}^+/\text{H-ZSM-5}$, при 298 К (а, б) и после прогрева при температуре 673 К (в, г) в течение 1 ч; боковые полосы вращения обозначены символом *

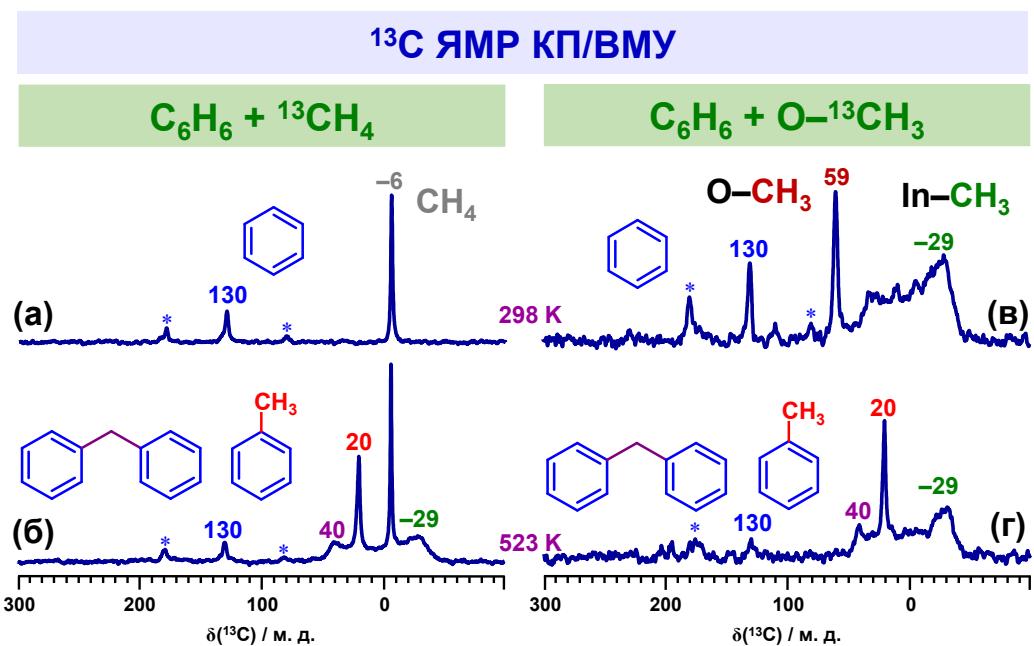


Рисунок 66 – Спектры ЯМР КП/ВМУ на ядрах ^{13}C бензола и метана- ^{13}C (1:1), адсорбированных на цеолит $\text{InO}^+/\text{H-ZSM-5}$, при 298 К (а) и после прогрева при 523 К (б); спектры ЯМР КП/ВМУ на ядрах ^{13}C продуктов превращения метана- ^{13}C при 523 К и бензола на цеолите $\text{InO}^+/\text{H-ZSM-5}$: после откачки избытка метана при 323 К в течение 1 ч (в), прогрева при 523 К в течение 15 мин (г); боковые полосы вращения обозначены символом *

Результаты дополнительных экспериментов показывают, что, действительно, на In-модифицированных цеолитах возможна реакция метилирования ароматического кольца. В случае совместного превращения метана-¹³C и бензола (Рисунок 66а,б) на цеолите $\text{InO}^+/\text{H-ZSM-5}$ при 523 К (1 ч) в спектре ¹³C ЯМР КП/ВМУ появляются характерные сигналы на 20 м. д. от метильных групп толуола и ксилолов, а также на 40 м. д. от метиленовой группы дифенилметана [582]. Если провести эксперимент, предварительно получив из метана поверхностные интермедиаты (523 К, 1 ч), к которым далее добавить бензол, то хорошо видно, что именно метокси-частицы метилируют бензол. В спектрах ¹³C ЯМР КП/ВМУ это видно следующим образом (Рисунок 66в,г). Изначально в спектре (Рисунок 66в) присутствуют сигналы от частиц $\text{O}-\text{CH}_3$ и $\text{In}-\text{CH}_3$ (59 и -29 м. д., соответственно), а также от бензола на 130 м. д. Избыток исходного метана-¹³C при этом был удалён из образца откачкой под вакуумом (323 К, 1 ч). После реакции при 523 К в течение 15 мин из спектра (Рисунок 66г) пропадает сигнал на 59 м. д. и появляются резонансы на 20 и 40 м. д. от толуола/ксилолов и дифенилметана, соответственно. Данный результат однозначно свидетельствует о протекании реакции метилирования ароматических углеводородов метаном посредством участия поверхностных метокси-частиц (Рисунок 64). Таким образом, в рамках данной диссертации получены доказательства того, что поверхностные метокси-группы, образующиеся из метана, являются ключевыми интермедиатами реакции совместного превращения метана и этилена [99, 102-104].

Представленные результаты, полученные методами ЯМР ВМУ на ядрах ¹³C и РФЭС, для превращения метана на цеолите ZSM-5, модифицированном ионными центрами In^+ и InO^+ , позволяют сделать следующие заключения. Ионы In^+ являются неактивной формой индия и не способны активировать метан. Ионы InO^+ , напротив, активируют метан по алкильному пути с образованием частиц $\text{H}_3\text{C}-\text{In}=\text{O}$ и БКЦ. Кроме того, центры InO^+ способны выступать в роли окислителя, что приводит к превращению частиц индий-метила в метокси-частицы $\text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{In}=\text{O}$ и формиатные группы $\text{HCOO}-\text{InO}$. Поверхностные метокси-частицы являются ключевыми интермедиатами совместного превращения метана и этилена или бензола, осуществляя стадию метилирования бензольного кольца.

Заключение к Главе 3

В Главе 3 представлены результаты исследования свойств цеолитов бета и ZSM-5, селективно модифицированных ионными центрами Cu^{2+} , Cu^+ , Zn^{2+} , Ag^+ , In^+ или InO^+ , а также оксо-кластерами $(\text{ZnO})_n$ ($n = 2-5$) или $[\text{Cu}_3(\mu-\text{O}_3)]^{2+}$, применительно к активации и превращению метана. Описанные данные получены методами ЯМР ВМУ на ядрах ¹³C и ¹H, ИК-спектроскопии и теории функционала плотности. Результаты исследования убедительно

доказывают, что активация метана на ионных центрах в цеолитах осуществляется путём гетеролитического разрыва связи С–Н. На примере катионов цинка в цеолите бета, показано, что свойства таких центров необходимо описывать в рамках концепции льюисовской пары кислота–основание или, другими словами, парного центра $Zn^{2+}\cdots O^-$. Сравнение свойств цеолитов, модифицированных разными металлами 11–13 групп, позволяет заключить, что такой подход можно применять и для катионных центров Cu^{2+} , Ag^+ и InO^+ .

Для Cu-содержащего цеолита ZSM-5 показано, что активация метана происходит при температурах ≥ 473 К и только на парных центрах Cu^{2+} . Изолированные ионы Cu^{2+} , а также ионы Cu^+ являются неактивными. Разрыв связи С–Н метана на парном центре Cu^{2+} приводит к образованию частицы меди-метила (алкильный путь), которая далее превращается в более стабильный метоксид. При этом интермедиатом такого превращения является метильный радикал, а ионы Cu^{2+} восстанавливаются до состояния Cu^+ . Регенерация меди содержащего цеолита возможна посредством обработки кислородом при 773 К. Продемонстрировано, что на цеолитах бета и ZSM-5, модифицированных ионами Zn^{2+} , метан активируется по алкильному пути с образованием частиц цинк-метила, причём уже при комнатной температуре (298 К). Активными являются изолированные или одиночные ионы Zn^{2+} . Сравнение свойств ионов Zn^{2+} и оксо-кластеров ZnO показало, что последние не способны осуществлять разрыв связи С–Н в метане, по-видимому, из-за недостаточной поляризации связи при адсорбции метана на таких центрах. Ионы Zn^{2+} , напротив, эффективно поляризуют связь С–Н, что приводит к её ослаблению и разрыву. Показано, что изолированные центры Ag^+ в цеолите ZSM-5 активируют метан по карбениевому пути с образованием поверхностных метокси-частиц. Обнаружено, что на Ag -содержащих цеолитах возможна прямая ароматизация метана с последовательным образованием этана, этилена, который стабилизируется ионами Ag^+ в виде π -комплекса, олигомерных алканов и, наконец, ароматических углеводородов, бензола и толуола. Ключевыми интермедиатами такого процесса являются алкокси-частицы, которые, как установлено, отвечают за образование первичной связи С–С в этане и дегидрирование этана в этилен. Для цеолита ZSM-5, модифицированного индием, показано, что ионы In^+ не активны. Центры InO^+ активируют метан по алкильному пути с образованием частиц $H_3C-In=O$. Кроме того, центры InO^+ способны выступать в роли окислителя, что приводит к превращению частиц индий-метила $H_3C-In=O$ в метокси-частицы $H_3C-O-InO$.

В рамках проведённых исследований также изучены свойства первичных интермедиатов, образующихся из метана на поверхности цеолитов, модифицированных Cu , Zn , Ag , In . Установлено, что металл-метильные частицы способны к окислению в метоксиды молекулярным кислородом или, например, с участием центров InO^+ . В свою очередь метоксидные частицы могут

далее превращаться в метанол, формиат, ацетат и другие кислородсодержащие продукты. Важным свойством метокси-частиц является их способность осуществлять реакцию метилирования бензольного кольца, что открывает альтернативный путь для превращения метана в ароматические углеводороды.

Таким образом, в диссертационной работе впервые получены и представлены важные фундаментальные результаты, описывающие механизмы действия металлсодержащих цеолитов применительно к активации и превращению метана. Полученные данные демонстрируют, что имеются как сходства, так и отличия в свойствах катионов металлов 11–13 групп, введённых в цеолиты. Подобная информация имеет важное практическое значение для развития подходов к рациональному дизайну и управлению каталитическими свойствами металл-модифицированных цеолитов для эффективной переработки углеводородного сырья.

Глава 4. Превращение C₃–C₄ алканов на металл-модифицированных цеолитах

Пропан, бутан и изобутан являются основными компонентами сжиженного нефтяного газа, продукта переработки сырой нефти, и природного газа. Основные пути использования лёгких C₃–C₄ алканов – паровой крекинг [694] для получения этилена, пропилена и каталитический крекинг [695] для получения C₂–C₄ алкенов и ароматических углеводородов, бензола, толуола, этилбензола и ксиолов (БТЭК). В свою очередь, алкены и ароматические углеводороды необходимы в химической промышленности как базовые компоненты для производства синтетических волокон, пластмасс, красителей, резин и других ценных продуктов. Традиционными катализаторами переработки углеводородного сырья являются цеолиты [696, 697], которые обладают набором таких важных свойств, как термическая и химическая стабильность, варьируемая бренстедовская кислотность и молекулярно-ситовой эффект. Однако наличие сильных БКЦ в составе цеолитов способствует образованию углеродистых отложений или кокса [698] и нежелательного метана [18, 33, 34], что приводит к дезактивации катализатора и низкой селективности по целевым продуктам [19, 90, 699]. Для улучшения каталитических свойств в цеолиты вводят различные промотирующие добавки: щёлочно-земельные металлы Mg, Ca, Sr, Ba [700], переходные металлы Fe, Co, Zn, Ga и т. п. [618, 701-708], редкоземельные элементы La, Ce и т. п. [709-711], а также фосфор [709, 712]. Цеолиты, модифицированные цинком, галлием и индием, находятся среди наиболее активных и селективных (по БТЭК) катализаторов ароматизации лёгких алканов [19, 20, 24, 93, 96, 713, 714]. Соответственно, фундаментальные исследования механизмов превращения C₃–C₄ алканов на металл-модифицированных цеолитах являются чрезвычайно актуальными, поскольку необходимы для дальнейших прикладных работ по созданию промышленных катализаторов переработки лёгких углеводородов. В данной главе приводятся результаты исследования механизмов и кинетики превращения пропана, бутана и изобутана на цеолитах ZSM-5 и бета, модифицированных цинком и индием.

4.1 Zn-содержащий цеолит бета

Конверсия C₃–C₄ алканов на Zn-модифицированных цеолитах изучалась в большом количестве работ, включая пионерные исследования в этой области [24, 121, 240, 706, 707, 715-719]. Имеются также обзорные статьи [3-6, 9, 28], в которых суммируется накопленные к настоящему моменту данные. Среди исследователей нет единого мнения по поводу механизма активации и превращения алканов. Надёжно установленным и общепризнанным является изменение механизма по сравнению с превращением алканов на немодифицированных цеолитах

(Н-форма) [17, 19, 23, 24, 28, 121, 133]. Часть авторов [23, 24, 121, 126, 127] предполагает, что активация и превращение алканов проходит по карбоний-ионному [34, 35] или карбений-ионному [26, 27] механизмам (Рисунок 1), при этом цинковые центры катализируют рекомбинационную десорбцию атомов водорода, образующихся при разрыве связи С–Н с участием БКЦ [127, 129]. Рассматривается, что активными являются частицы оксида цинка. Другие исследователи предлагают, что активация алканов осуществляется путём диссоциации связи С–Н на катионах цинка (без участия БКЦ) с последующим дегидрированием [17, 124]. Альтернативная гипотеза [28] – бифункциональный механизм активации и превращения, согласно которому эффективная активация молекулы алкана достигается за счёт совместного действия БКЦ и льюисовского парного центра $M^{n+}-O^{2-}$, представленного в виде катиона или частицы оксида металла M. Интересно, что введение цинка в цеолиты, согласно имеющимся в литературе данным [20, 22, 24, 93, 95, 134], промотирует не только стадию дегидрирования исходного алкана, но и реакцию крекинга (гидрогенолиза), протекающую с образованием побочных продуктов, метана и этана. Причины этого до сих пор непонятны. Например, в работах [618, 720] изучали конверсию изобутана на полностью замещенном цеолите Zn/ZSM-5 и наблюдали протекание как реакции дегидрирования алкана, так и крекинга, для которого требуются БКЦ. Неясна также роль цинковых центров в стадиях олигомеризации и ароматизации образующихся алкенов [22, 24, 28].

Следует отметить, что интерпретация полученных ранее данных затруднена по причине того, что в зависимости от использованного метода модификации в цеолите могут присутствовать частицы цинка разного состава и строения: ионы Zn^{2+} [92, 240, 280, 648], фрагменты $(Zn-O-Zn)^{2+}$ [92, 274], ZnO-подобные частицы внутри пор [211, 240, 278] или кристаллиты ZnO на внешней поверхности [240, 278]. Известно, что природа цинкового центра влияет на его свойства, что изучено в работах [144, 241, 274] и наглядно продемонстрировано в разделе 3.2.2 [211] для активации метана. При этом зачастую исследуемые образцы Zn-модифицированных цеолитов содержат сразу несколько типов цинксодержащих частиц или плохо охарактеризованы с точки зрения состояния цинковых центров. Поэтому невозможно сделать однозначные выводы о свойствах цинксодержащих частиц и механизме превращения алканов, исходя из сравнения образцов и данных из разных статей. Для решения этой проблемы в рамках диссертационной работы была поставлена задача сравнить свойства ионов Zn^{2+} и оксокластеров ZnO, введённых в цеолит, применительно к превращению лёгких алканов. В данном разделе представлены результаты изучения механизма и кинетики превращения пропана, бутана и изобутана на цеолитах $Zn^{2+}/H\text{-BEA}$ и $ZnO/H\text{-BEA}$ (серия BEA-2, раздел 1.2.2), селективно модифицированных либо ионами Zn^{2+} , либо частицами ZnO. Превращение изобутана также изучали на цеолите $Zn^{2+}/H\text{-ZSM-5(2)}$ (серия MFI-1, раздел 1.2.2). Исследование проводили

методами ^{13}C ЯМР КП/ВМУ и ^1H ЯМР ВМУ *in situ* в температурном интервале 298–673 К. Обсуждаемые далее результаты опубликованы в работах [208, 210, 212, 215]. Результаты исследования свойств цеолитов ZSM-5 и бета, содержащих ионы Zn^{2+} или частицы ZnO , относительно превращения метана и C_2 – C_4 алканов изложены в Главах 3 и 5.

4.1.1 Превращение алканов с участием ионов Zn^{2+} и оксо-кластеров ZnO

Пропан

Рисунок 67 показывает спектры ^{13}C ЯМР КП/ВМУ для превращения пропана на цеолите $\text{ZnO}/\text{H-BEA}$ при температурах 298–623 К. В качестве реагентов использовали ($1\text{-}^{13}\text{C}$)пропан ($\text{H}_3^{13}\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$) и ($2\text{-}^{13}\text{C}$)пропан ($\text{H}_3\text{C}-^{13}\text{C}\text{H}_2-\text{CH}_3$), селективно обогащённые изотопом углерода-13 по одному положению, С-1 или С-2. Соответствующие спектры ^{13}C ЯМР ВМУ можно найти в Приложении 2. Исходный пропан наблюдается по двум сигналам на 16,0 и 17,2 м. д., от метильной и метиленовой групп, соответственно. Прогрев образцов при температурах 473, 523, 573 и 623 К приводит к последовательному появлению новых сигналов, интенсивность которых сначала возрастает, а потом падает, что говорит об обнаружении поверхностных интермедиатов превращения пропана. Сначала (473–523 К) в спектре ($1\text{-}^{13}\text{C}$)пропана наблюдаются сигналы на 110 и 19,6 м. д. от групп $=\text{CH}_2$ и $-\text{CH}_3$ пропилена [136, 341]. При этом в спектре ($2\text{-}^{13}\text{C}$)пропана виден сигнал на 165 м. д. от группы $-\text{CH}=$ пропилена [341]. Интересно, что химический сдвиг сигнала от группы $-\text{CH}=$ пропилена сдвинут на 33 м. д. в слабое поле относительно сигнала на 133 м. д. от слабо адсорбированного пропилена на оксиде цинка(II) [193, 195], что говорит о сильном взаимодействии молекул алкена с цинкодержащими центрами в цеолите. Далее (523–573 К), параллельно с уменьшением интенсивности сигналов от пропилена, в спектрах ($1\text{-}^{13}\text{C}$)пропана появляются сигналы на 26,5 и 93 м. д. от групп $-\text{CH}_2-$ и $=\text{CH}_2$ σ -аллилцинка ($\text{Zn}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$). Соответствующий им сигнал от групп $-\text{CH}=$ σ -аллилцинка имеет химический сдвиг 165 м. д., который совпадает со сдвигом сигнала группы $-\text{CH}=$ пропилена. Детальное отнесение наблюдавшихся сигналов к пропилену и частицам аллилцинка можно найти в Главе 5 (разделы 5.1.1 и 5.4.2). При дальнейшем повышении температуры (≥ 573 К) в спектрах появляются сигналы на 5,7 м. д. от этана и на 12,5 м. д. от метильных групп в составе олигомерных алканов. Также в спектре ($1\text{-}^{13}\text{C}$)пропана появляется сигнал на 17,2 м. д., а в спектре ($2\text{-}^{13}\text{C}$)пропана – на 16,0 м. д., что является результатом переноса метки ^{13}C в молекуле пропана между положениями С-1 и С-2 [37, 721]. В спектре ($2\text{-}^{13}\text{C}$)пропана при ≥ 573 К можно заметить сигналы на 26,5 и 93 м. д. от σ -аллилцинка, что является следствием переноса метки ^{13}C либо в исходном пропане, либо в образующемся пропилене. Конечными продуктами превращения при 623 К являются простые ароматические соединения (бензол, толуол и ксиолы), наблюдавшиеся по сигналам на 130, 150 (C_6H_6 , $-\text{C}_6\text{H}_5$) и 20 ($-\text{CH}_3$) м. д., и метан ($-8,4$ м. д.) [582]. Важно отметить,

что сигнал от метана-¹³C обнаруживается только в спектрах, полученных для образца с (1-¹³C)пропаном. Это говорит о том, что преимущественным путём образования метана является прямой гидрогенолиз пропана, поскольку только в этом случае образование меченого метана-¹³C не будет наблюдаться для (2-¹³C)пропана с ¹³C-меткой в метиленовой группе.

Рисунок 68 и Приложение 2 показывают спектры ¹³C ЯМР (КП) ВМУ для превращения пропана на цеолите Zn²⁺/H-BEA при температурах 296–573 К. Наблюдаются аналогичные сигналы, как и в случае цеолита ZnO/H-BEA, однако видно, что образование пропилена, σ-аллилцинка и других интермедиатов и продуктов наблюдается при меньших временах реакции или более низких температурах. Кроме того, интенсивность соответствующих сигналов заметно выше для образца Zn²⁺/H-BEA, что говорит о большей глубине превращения пропана. Отличительной чертой данного случая является обнаружение сигналов на 140 и 115 м. д. от непредельных фрагментов олигомерных алканов [722, 723] и сигналов на 12,3 и 19,4 м. д. от фрагментов C-1 (группа Zn—CH₂) и C-2 (группа —CH₂) частиц н-пропилцинка [134, 137]. Отметим, что сигнал от атомов C-3 (группа —CH₃) н-пропилцинка должен иметь химический сдвиг 20,3–20,7 м. д., согласно работам [134, 137], который в наших спектрах не наблюдается. Можно предположить, что сдвиг этого сигнала совпадает со сдвигом сигнала метильной группы либо пропилена на 19,6 м. д., либо пропана на 16,0 м. д. Образующийся из пропана н-пропилцинк, по-видимому, является интермедиатом стадии дегидрирования, поскольку наблюдается одновременно с пропиленом. Также в спектрах видно сигнал на 200 м. д., который можно отнести к пентаметилбензениевому катиону [724, 725] и/или метилзамещенным алленам [726], которые, как предполагается, являются интермедиатами ароматизации. Дополнительно наблюдаются частицы цинк-метила (–20 м. д.).

Таким образом, анализ полученных спектров ¹³C ЯМР КП/ВМУ позволяет заключить, что цеолиты ZnO/H-BEA и Zn²⁺/H-BEA обладают похожими свойствами в отношении превращения пропана. Zn²⁺/H-BEA, очевидно, является более активным катализатором. Первой стадией превращения пропана является дегидрирование в пропилен. Далее происходит олигомеризация пропилена с последующей ароматизацией в бензол, толуол и ксиолы. Роль обнаруженных поверхностных частиц н-пропилцинка в стадии дегидрирования обсуждается в далее в разделе 4.1.1, а частиц аллилцинка в стадии олигомеризации – в Главе 5 (раздел 5.4.2). Параллельно с реакциями дегидрирования, олигомеризации и ароматизации происходит образование существенного количества этана и метана, которые, вероятно, являются продуктами прямого гидрогенолиза исходного пропана.

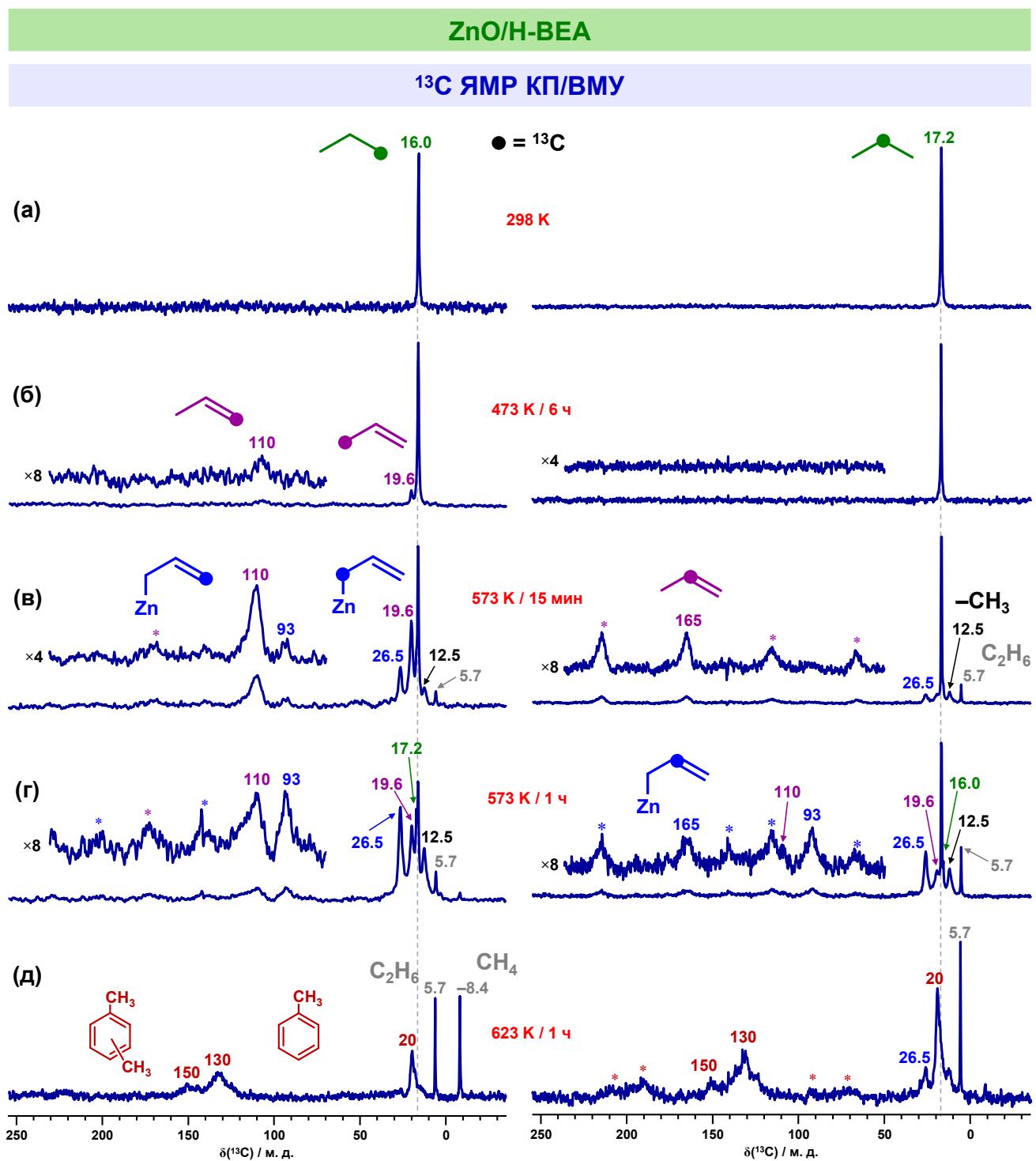


Рисунок 67 – Спектры ЯМР КП/ВМУ на ядрах ^{13}C пропана, адсорбированного на цеолит ZnO/H-BEA, при 298 K (а) и после прогрева при температурах 473 K в течение 6 ч (б), 573 K – 15 мин (в), 573 K – 1 ч (г) и 623 K – 1 ч (д); в качестве реагентов использовали ($1\text{-}^{13}\text{C}$)пропан (слева) и ($2\text{-}^{13}\text{C}$)пропан (справа), содержащие селективную метку углерода-13 в метильной или метиленовой группе, соответственно; боковые полосы вращения обозначены символом *

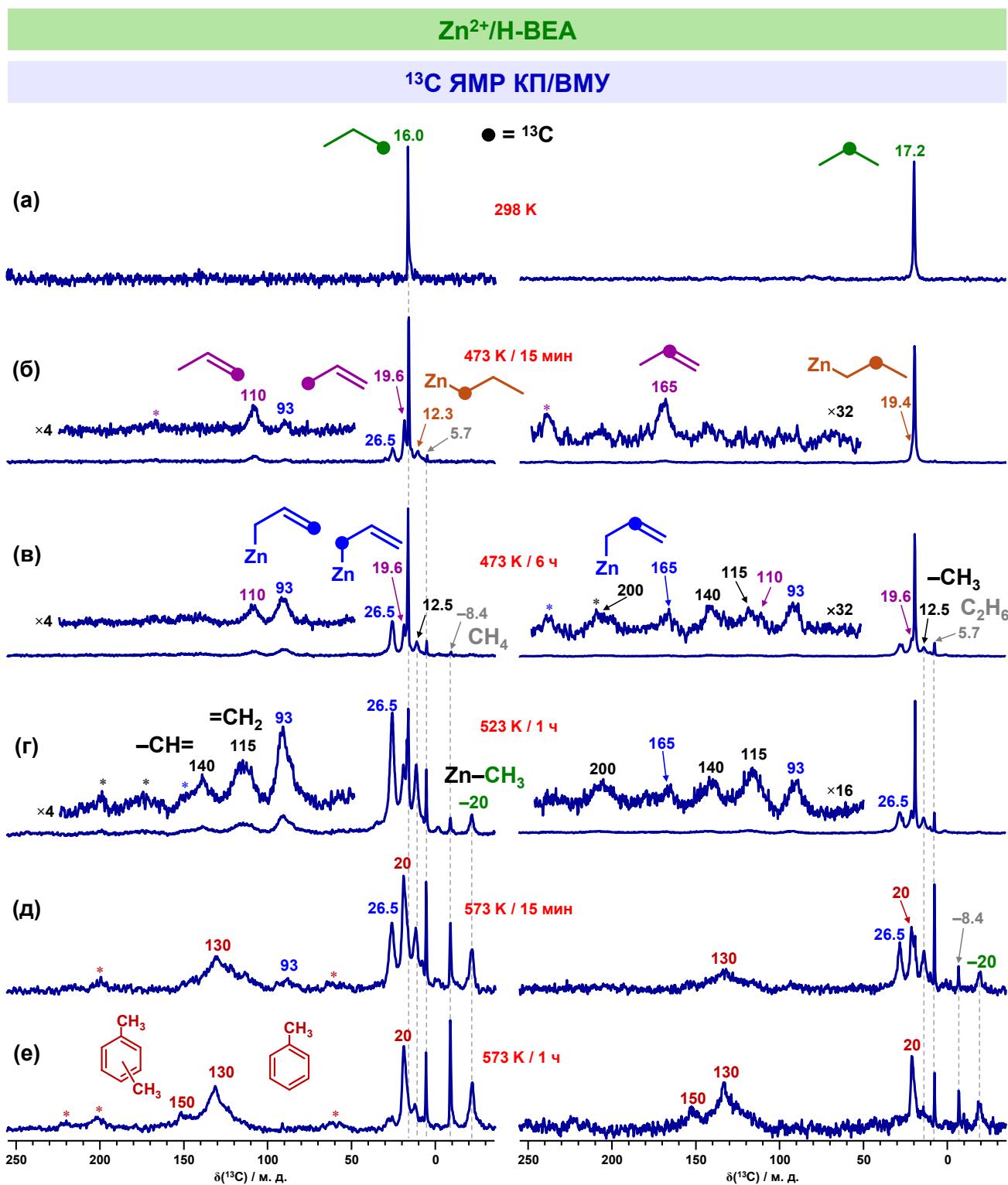


Рисунок 68 – Спектры ЯМР КП/ВМУ на ядрах ^{13}C пропана, адсорбированного на цеолит $\text{Zn}^{2+}/\text{H-BEA}$, при 298 К (а) и после прогрева при температурах 473 К в течение 15 мин (б), 473 К – 6 ч (в), 523 К – 1 ч (г), 573 К – 15 мин (д) и 573 К – 1 ч (е); в качестве реагентов использовали $(1-^{13}\text{C})$ пропан (слева) и $(2-^{13}\text{C})$ пропан (справа), содержащие селективную метку углерода-13 в метильной или метиленовой группе, соответственно; боковые полосы вращения обозначены символом *

Бутан

Рисунок 69 и Рисунок 70 показывают спектры ^{13}C ЯМР КП/ВМУ и ^{13}C ЯМР ВМУ для превращения ($1\text{-}^{13}\text{C}$)бутана, селективно обогащённого изотопом углерода-13 по положению С-1 ($\text{H}_3^{13}\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), на цеолитах $\text{Zn}^{2+}/\text{H-BEA}$ и $\text{ZnO}/\text{H-BEA}$ при температурах 298–623 К. Превращение бутана на двух цеолитах происходит аналогичным образом с точки зрения наблюдаемых интермедиатов и продуктов. Однако имеется и ряд отличий, которые обсуждаются далее по тексту. Следует отметить, что в некоторых случаях величины химического сдвига для одного и того же соединения отличаются для случаев цеолитов $\text{Zn}^{2+}/\text{H-BEA}$ и $\text{ZnO}/\text{H-BEA}$, поэтому, если необходимо, описание спектров идёт с указанием сдвигов для $\text{Zn}^{2+}/\text{H-BEA}$, тогда как для $\text{ZnO}/\text{H-BEA}$ они указаны в скобках.

В спектрах при 298 К исходный ($1\text{-}^{13}\text{C}$)бутан наблюдается по сигналам на 13,5 (12,8) м. д. от обогащённой метильной группы и на 27,1 (26,2) м. д. от метиленовой группы с естественным содержанием атомов ^{13}C . В спектрах ^{13}C ЯМР КП/ВМУ также видны сигналы на 8 и 21 м. д., что говорит об их принадлежности к сильно адсорбированным частицам. Принимая во внимание ранее опубликованные данные метода ^{13}C ЯМР о хемосорбции С₁–С₃ алканов на цеолите $\text{Zn}^{2+}/\text{H-ZSM-5}$ [137], а также результаты исследований для метана (раздел 3.2.1) и пропана (раздел 4.1.1), данные сигналы можно отнести к фрагментам $\text{Zn}-\text{CH}_2-$ (8 м. д.) и $-\text{CH}_3$ (21 м. д.) н-бутилцинка. Величины химических сдвигов при таком отнесении соответствуют различным соединениям, содержащим н-бутилцинковый фрагмент [727, 728]. При повышении температуры (до 453 К) наблюдаются сигналы на 13 и 18 (17) м. д. от метильных групп цис- и транс-бутена [59, 389]. Из полученных спектров хорошо видно, что образование частиц н-бутилцинка происходит уже при 298 К и предшествует стадии дегидрирования бутана в бутен. Таким образом, интермедиатом реакции является н-бутилцинк. Интересно, что при этом продуктом дегидрирования бутана является бутен-2, а не бутен-1, который можно было бы ожидать, исходя из строения интермедиата. Это, по-видимому, объясняется изомеризацией бутена-1 в термодинамически более стабильный бутен-2 с участием БКЦ [389] или центров Zn^{2+} (см. разделы 5.1.1 и 5.4.2). Далее (453–523 К) в спектрах появляются сигналы на 10–40, 93, 117 и 141 м. д. от олигомерных алkenов [722, 723] и делокализованных карбанионных или аллильных частиц [136, 341]. Образование ароматических углеводородов, бензола, толуола и ксиолов, наблюдается при температурах 573–623 К, которым соответствуют сигналы на 130, 150 (арomaticское кольцо) и 20 м. д. (группы $-\text{CH}_3$) [582].

Параллельно с ароматизацией бутана при температурах 453–623 К в спектрах ^{13}C ЯМР ВМУ наблюдается образование алканов, метана (−7,9 и −10,9 (−8,4) м. д.), этана (5,9 (5,6) м. д.), пропана

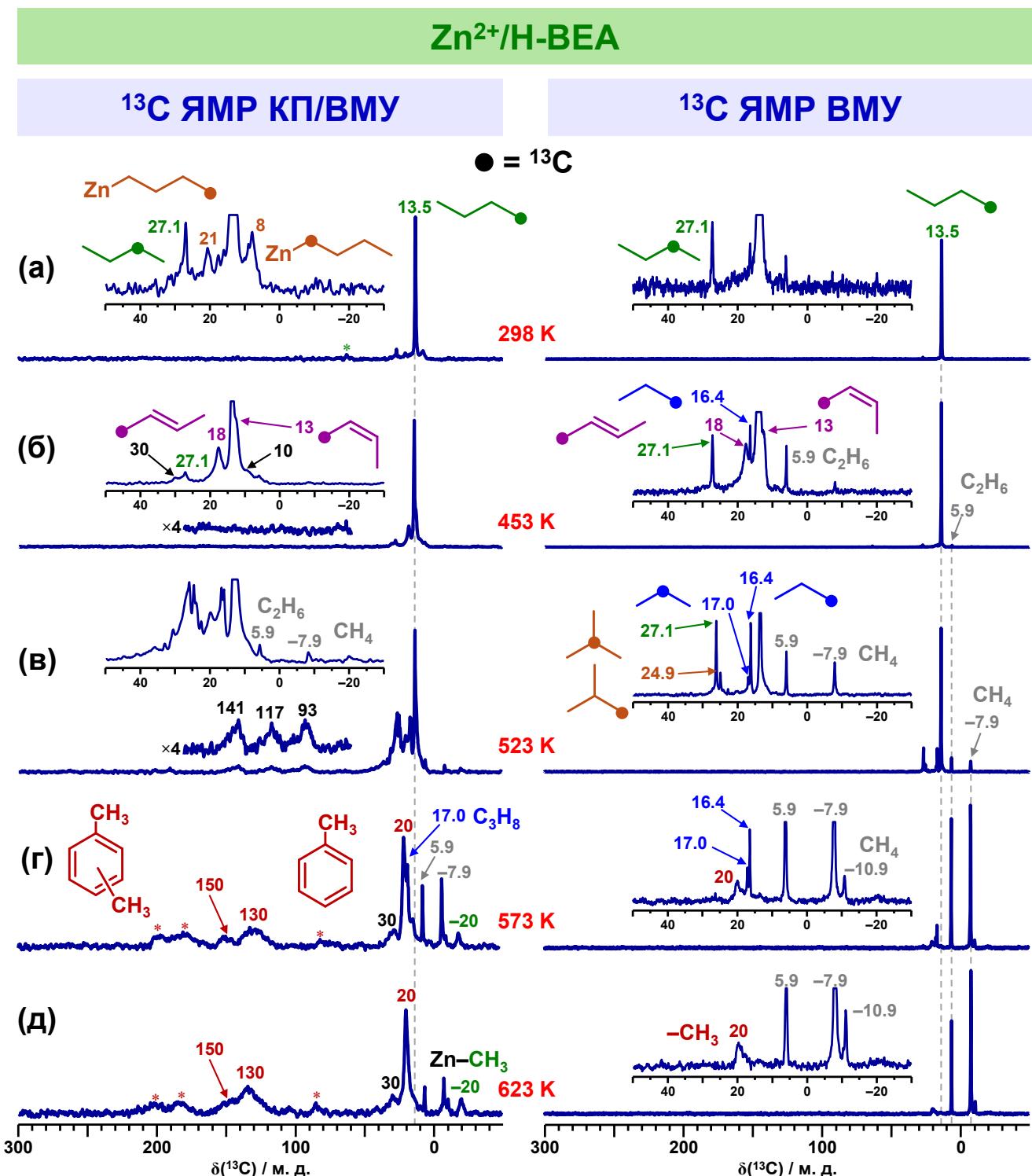


Рисунок 69 – Спектры ^{13}C ЯМР (КП) ВМУ бутана, адсорбированного на цеолит $\text{Zn}^{2+}/\text{H-BEA}$, при 298 К (а) и после прогрева при температурах 453 (б), 523 К (в), 573 К (г), 623 К (д) К в течение 1 ч; реагент – ($1-^{13}\text{C}$)бутан, содержащий селективную метку углерода-13 в метильной группе; боковые полосы вращения обозначены символом *

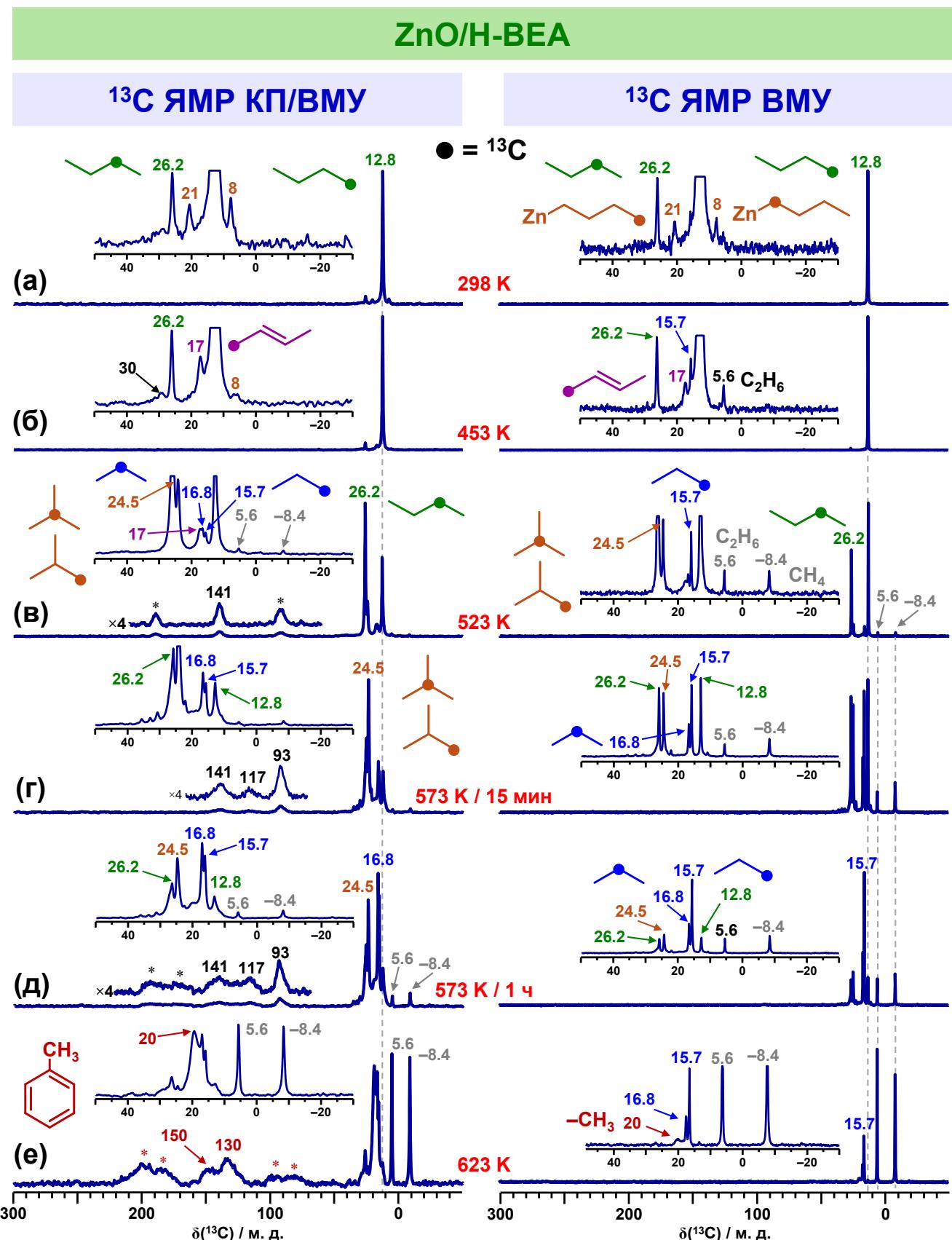


Рисунок 70 – Спектры ^{13}C ЯМР (КП) ВМУ ($1-^{13}\text{C}$)бутана, адсорбированного на цеолит ZnO/H-BEA, при 298 К (а) и после прогрева при температурах 453 (б), 523 К (в), 573 К (г, д), 623 К (е)
К в течение 1 ч; боковые полосы вращения обозначены символом *

(16,4 (15,7) ($-\text{CH}_3$) и 17,0 (16,8) ($-\text{CH}_2-$) м. д.) и изобутана (24,9 (24,5) ($-\text{CH}_3$ и $-\text{CH}<$) м. д.) [582]. Отметим, что химические сдвиги сигналов от групп $-\text{CH}_3$ и $-\text{CH}<$ изобутана совпадают. При этом сигналы пропана и этана сначала растут, а потом падают, что говорит об их дальнейшем превращении. Можно предположить, что $\text{C}_1\text{--C}_3$ алканы в данном случае являются продуктами протолитического крекинга бутана с участием БКЦ. Однако для осуществления такой реакции, как правило, необходима существенно более высокая температура (≥ 773 К [729]). Кроме того, при активации бутана на БКЦ основным продуктом превращения при 523–623 К является изобутан [730, 731], который наблюдается в незначительном количестве для цеолита $\text{Zn}^{2+}/\text{H-BEA}$ и в несколько большем для случая $\text{ZnO}/\text{H-BEA}$. Таким образом, можно предположить, что $\text{C}_1\text{--C}_3$ алканы являются продуктами прямого гидрогенолиза бутана, который осуществляется с участием цинксодержащих центров. При этом для цеолита $\text{ZnO}/\text{H-BEA}$ участие БКЦ в превращении бутана вносит больший вклад по сравнению с $\text{Zn}^{2+}/\text{H-BEA}$, что дополнительно подтверждается наблюдаемым переносом метки ^{13}C в молекуле бутана между положениями C-1 (12,8 м. д.) и C-2 (26,2 м. д.). Именно БКЦ отвечают за такой процесс [59, 389, 393, 394, 730].

Полученные данные показывают, что превращение бутана на цеолитах $\text{Zn}^{2+}/\text{H-BEA}$ и $\text{ZnO}/\text{H-BEA}$ при температурах 298–623 К происходит по схеме: (1) дегидрирование в бутен-2, интермедиатом реакции является н-бутилцинк, (2) гидрогенолиз в пропан, этан и метан, (3) олигомеризация бутена, интермедиатами являются аллильные частицы, (4) ароматизация олигомерных алkenов. Катализаторы $\text{Zn}^{2+}/\text{H-BEA}$ и $\text{ZnO}/\text{H-BEA}$ отличаются по своим свойствам. Стадии превращения начинаются на $\text{ZnO}/\text{H-BEA}$ при более высоких температурах и проходят медленнее. Например, полное превращение исходного бутана наблюдается при 573 К для $\text{Zn}^{2+}/\text{H-BEA}$ и только при 623 К для $\text{ZnO}/\text{H-BEA}$. Кроме того, для цеолита $\text{ZnO}/\text{H-BEA}$, как описано выше, характерно большее участие БКЦ в активации и превращении алкана.

Изобутан

Рисунок 71 и Рисунок 72 показывают спектры ^{13}C ЯМР (КП) ВМУ для превращения изобутана на цеолите $\text{Zn}^{2+}/\text{H-ZSM-5}$ при температурах 298–623 К. В качестве реагентов использовали ($1\text{-}^{13}\text{C}$)изобутан ($\text{H}_3^{13}\text{C}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3$) и ($2\text{-}^{13}\text{C}$)изобутан ($\text{H}_3\text{C}-^{13}\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3$), селективно обогащённые изотопом углерода-13 по одному положению, C-1 или C-2. Спектры ^{13}C ЯМР (КП) ВМУ для образца $\text{Zn}^{2+}/\text{H-BEA}$ представлены в Приложении 3 и демонстрируют аналогичные сигналы, поэтому дальнейшее описание относится к обоим случаям.

При температуре 298 К в спектрах наблюдаются сигналы изобутана на 24 ($-\text{CH}_3$) и 25 ($-\text{CH}<$) м. д., а также сигналы на 28 и 23 м. д., которые по аналогии со случаями пропана и бутана [208, 210] можно отнести к изобутилцинку, группам $\text{Zn}-\text{CH}_2-$ и $-\text{CH}_3$ в его составе,

соответственно. Сигнал от группы $-\text{CH}_2-$ изобутилцинка, по-видимому, по химическому сдвигу близок к сигналу от группы $-\text{CH}_2-$ изобутана и поэтому не наблюдается отдельно. Прогрев образца при 473 К приводит к появлению сигналов на 27, 94 и 200 м. д. от групп $-\text{CH}_3$, $=\text{CH}_2$ и $=\text{C}-$ изобутена, который образует стабильный при 473–523 К π -комплекс с центрами Zn^{2+} [213]. Отнесение этих сигналов обсуждается в Главе 5 (разделы 5.1 и 5.4.2). Сделанное наблюдение говорит о дегидрировании изобутана в изобутен с промежуточным образованием изобутилцинка на поверхности катализатора. При температуре 523 К наблюдаются сигналы от метана (–6 м. д.) и частиц цинк-метила (–20 м. д.), что указывает на осуществление реакции гидрогенолиза изобутана [341] с участием центров Zn^{2+} и образованием метана и пропана, который, однако, в спектрах не наблюдается, или крекинга изобутана на БКЦ цеолита с образованием метана и пропилена (сигналы на 20, 110 и 165 м. д.). В первом случае отсутствие в спектрах сигналов от пропана можно объяснить его быстрым дегидрированием в пропилен и стабилизацией алкена в виде π -комплекса на ионах Zn^{2+} . В данном случае выбор должен быть сделан в пользу реакции гидрогенолиза, поскольку, во-первых, температуры 523 К для протолитического крекинга недостаточно и, во-вторых, отсутствуют особый признак участия БКЦ в превращении изобутана, перенос метки ^{13}C между положениями C-1 и C-2. После превращения при температуре 573 К в спектрах видны сигналы на 13–36 и 115–140 м. д. от олигомерных алканов [722, 723], при этом сигналы на 90 и 140 м. д. также указывают на образование делокализованных карбанионных или аллильных частиц [136, 341]. Сигналы на 9 и –1 м. д. свидетельствуют о появлении этана и этилцинка [137, 342]. Простейшие ароматические углеводороды, бензол, толуол и ксиолы, образуются при температуре 673 К (20, 115, 132 и 152 м. д.) [582].

Рисунок 73 и Рисунок 74 показывают спектры ^{13}C ЯМР (КП) ВМУ для превращения изобутана, ($1\text{-}^{13}\text{C}$)изобутан и ($2\text{-}^{13}\text{C}$)изобутан, на цеолите $\text{ZnO}/\text{H-BEA}$ при температурах 298–673 К. Полученные спектры похожи на описанные выше, за исключением небольших отличий в величинах химического сдвига для отдельных сигналов. Укажем наиболее яркие отличия. При температуре 523 К превращение изобутана (24 и 26 м. д.) происходит с образованием, помимо изобутена, метана (–8 м. д.) и пропана (17 и 19 м. д.) в случае ($1\text{-}^{13}\text{C}$)изобутана и этана (6 м. д.) в случае ($2\text{-}^{13}\text{C}$)изобутана. Это напрямую указывает на осуществление прямого гидрогенолиза алканов: изобутана и образующегося пропана. Вклад протолитического крекинга незначителен. Интересно также, что несмотря на присутствие метана и этана, частицы цинк-метила и цинк-этила не обнаруживаются.

Полученные данные показывают, что превращение изобутана на цеолитах $\text{Zn}^{2+}/\text{H-ZSM-5}$, $\text{Zn}^{2+}/\text{H-BEA}$ и $\text{ZnO}/\text{H-BEA}$ при температурах 298–673 К происходит по схеме: (1) дегидрирование в изобутен, интермедиатом реакции является изобутилцинк, (2) гидрогенолиз в пропан, этан и

метан, (3) олигомеризация и ароматизация изобутена. Как и в случае пропана и бутана активность цеолита ZnO/H-BEA в отношении конверсии изобутана ниже, чем Zn²⁺/H-BEA, что проявляется в необходимости более высоких температур, требуемых для начала превращения.

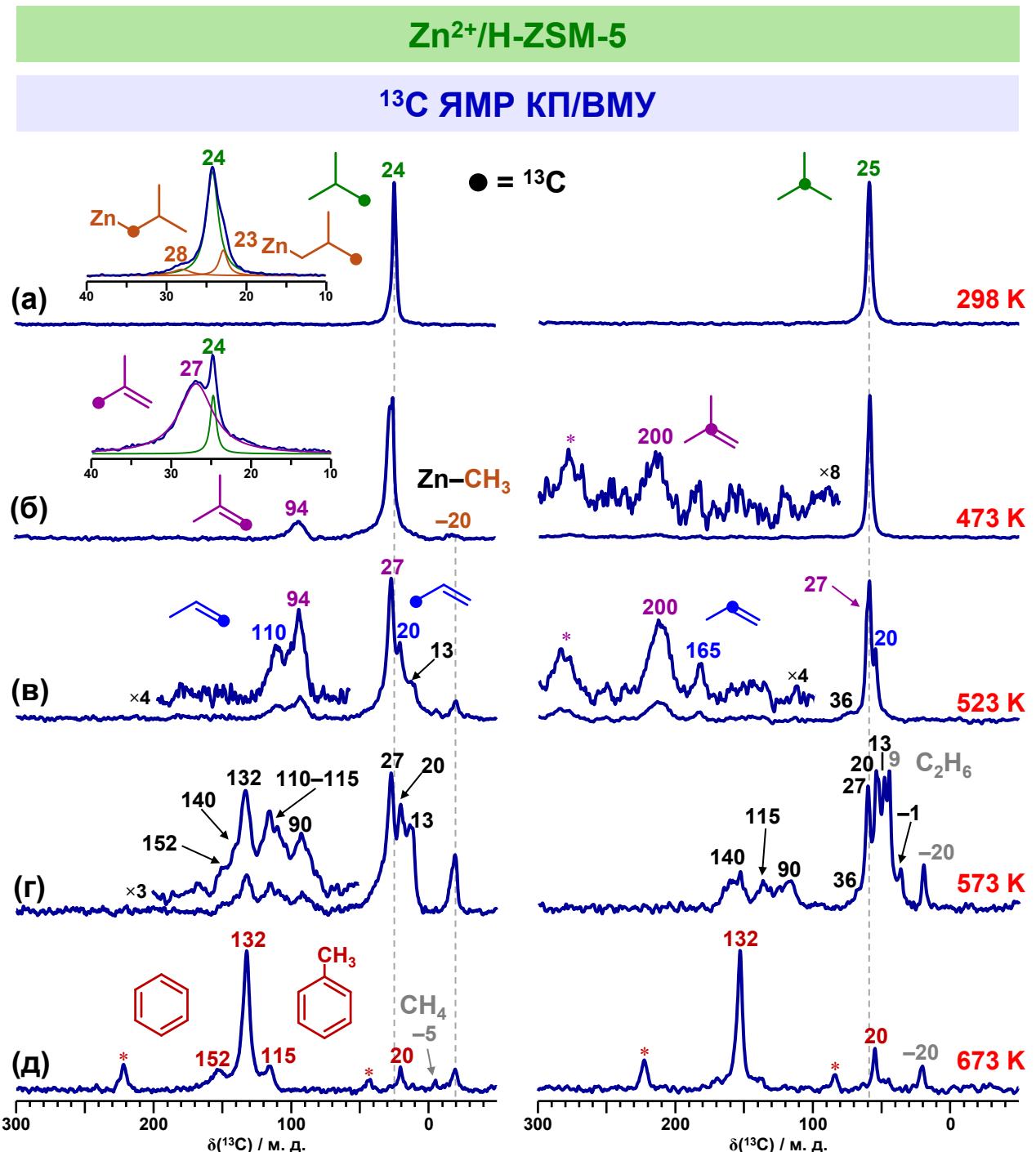


Рисунок 71 – Спектры ЯМР КП/ВМУ на ядрах ¹³C изобутана, адсорбированного на цеолит Zn²⁺/H-ZSM-5, при 298 К (а) и после прогрева при температурах 473 К (б), 523 К (в), 573 К (г), 673 К (д) в течение 15 мин; реагенты – (1-¹³C)изобутан (слева) и (2-¹³C)изобутан (справа), содержащие селективную метку углерода-13 в положениях С-1 и С-2, соответственно; боковые полосы вращения обозначены символом *

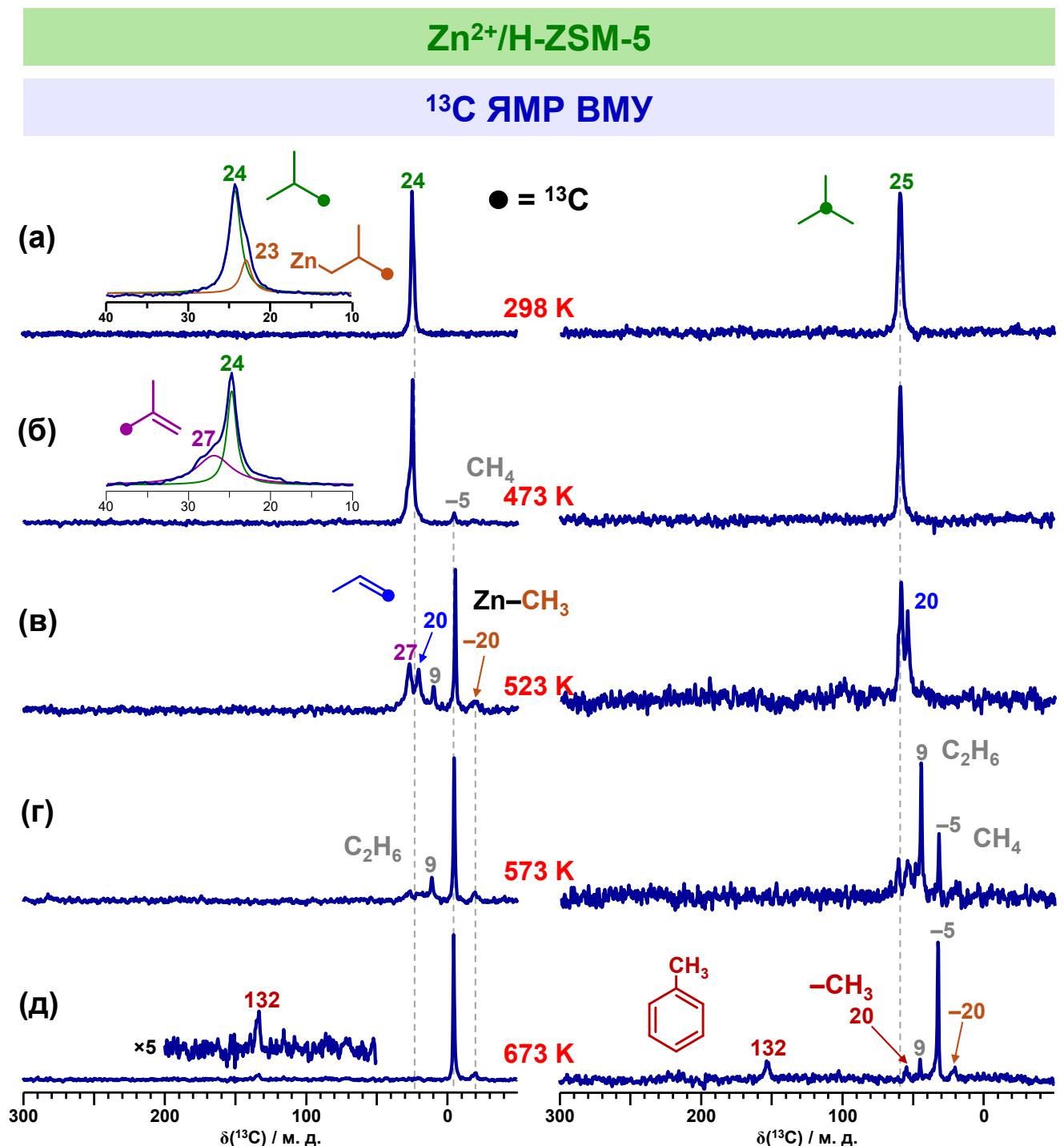


Рисунок 72 – Спектры ЯМР ВМУ на ядрах ^{13}C изобутана, адсорбированного на цеолит Zn²⁺/H-ZSM-5, при 298 К (а) и после прогрева при температурах 473 К (б), 523 К (в), 573 К (г), 673 К (д) в течение 15 мин; реагенты – ($1\text{-}^{13}\text{C}$)изобутан (слева) и ($2\text{-}^{13}\text{C}$)изобутан (справа), содержащие селективную метку углерода-13 в положениях С-1 и С-2, соответственно

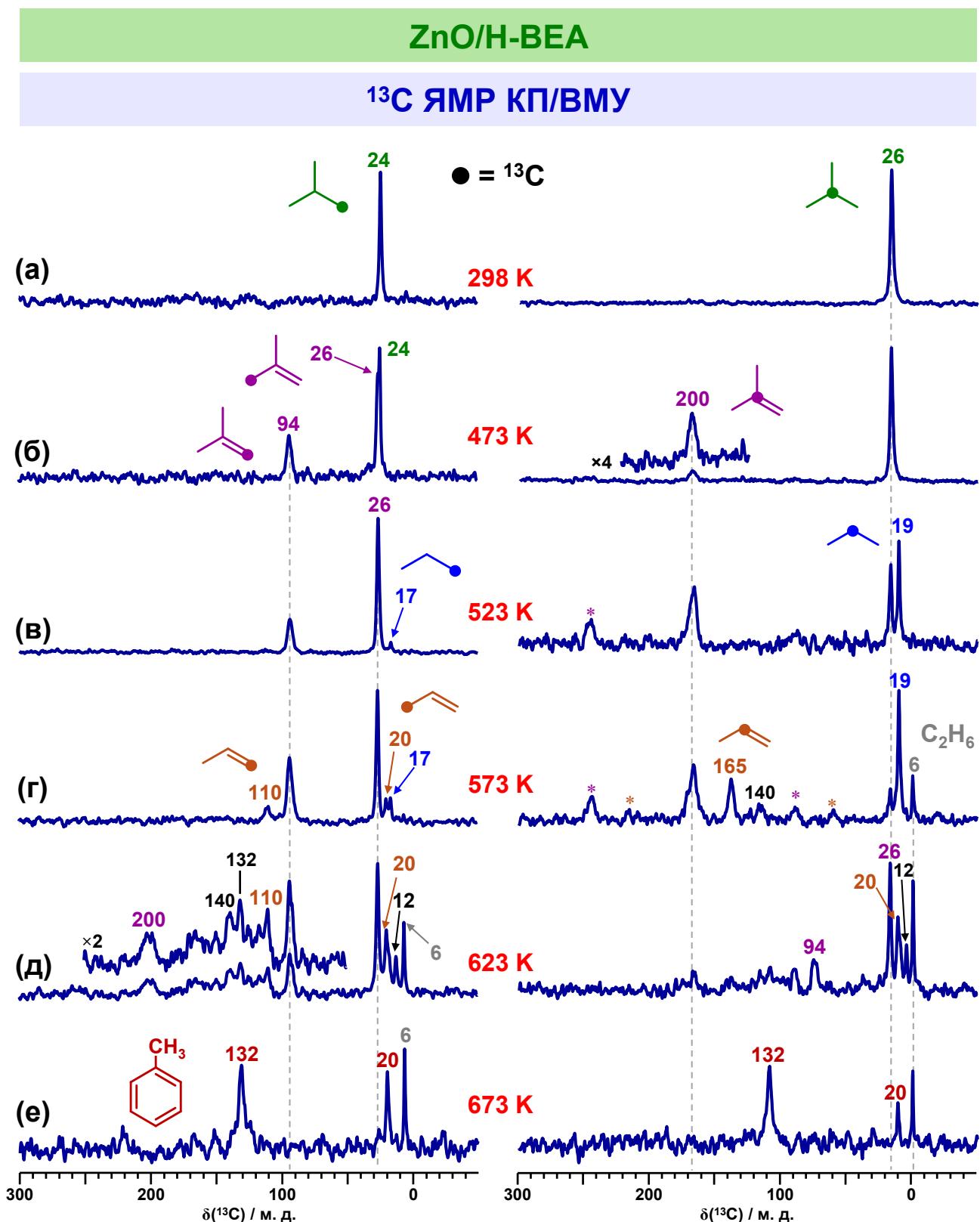


Рисунок 73 – Спектры ЯМР КП/ВМУ на ядрах ^{13}C изобутана, адсорбированного на цеолит ZnO/H-BEA, при 298 K (а) и после прогрева при температурах 473 K (б), 523 K (в), 573 K (г), 623 K (д) и 673 K (е) в течение 15 мин; реагенты – $(1-^{13}\text{C})$ изобутан (слева) и $(2-^{13}\text{C})$ изобутан (справа), содержащие селективную метку углерода-13 в положениях С-1 и С-2, соответственно; боковые полосы вращения обозначены символом *

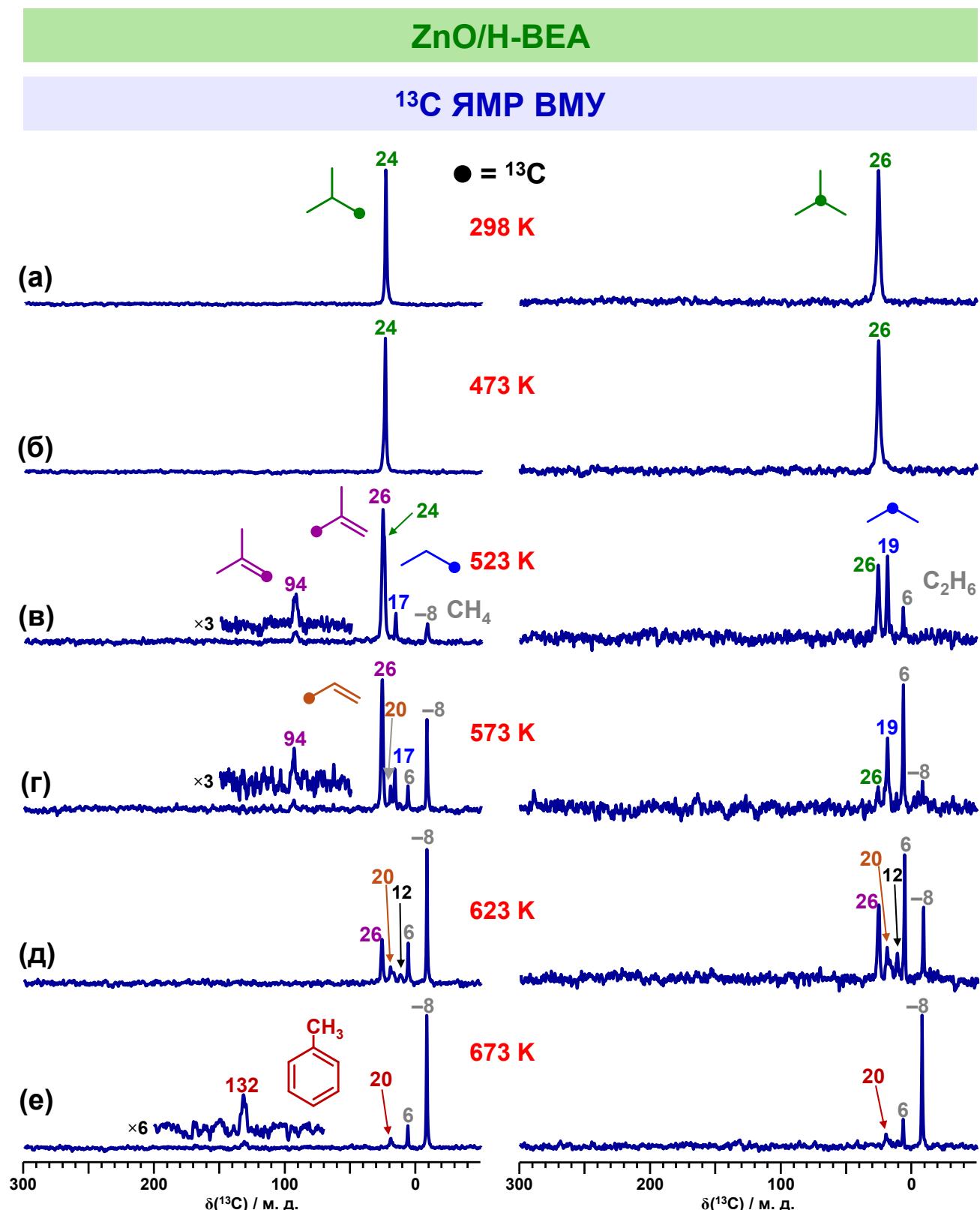


Рисунок 74 – Спектры ЯМР ВМУ на ядрах ^{13}C изобутана, адсорбированного на цеолит ZnO/H-BEA, при 298 К (а) и после прогрева при температурах 473 К (б), 523 К (в), 573 К (г), 673 К (д) и 673 К (е) в течение 15 мин; реагенты – ($1\text{-}^{13}\text{C}$)изобутан (слева) и ($2\text{-}^{13}\text{C}$)изобутан (справа), содержащие селективную метку углерода-13 в положениях С-1 и С-2, соответственно

Механизм превращения C₃–C₄ алканов

Данные, полученные методом ¹³C ЯМР ВМУ, позволяют установить механизм превращения C₃–C₄ алканов на цеолитах ZSM-5 и бета, селективно модифицированных ионами Zn²⁺ или частицами ZnO. Имеющиеся результаты показывают, что характер наблюдаемых превращений аналогичны как для алканов ряда пропан-бутан-изобутан так и для цинксодержащих центров разной природы. Это можно объяснить тем, что активными являются именно парные льюисовские центры цинк-кислород, присутствующие в составе ионного центра Zn²⁺ (Zn²⁺···O⁻), что подробно обсуждается в разделе 3.2.3, или координационно ненасыщенные центры Zn²⁺–O²⁻ в оксо-кластере ZnO. Такие центры способны активировать C₃–C₄ алканы подобно тому, как они взаимодействуют с метаном (разделы 3.2.1 и 3.2.2). При этом, как и в случае метана, ионы Zn²⁺ являются более активными по сравнению с частицами ZnO для активации и превращения C₃–C₄ алканов по пути дегидрирование-олигомеризация-ароматизация. С другой стороны, полученные данные свидетельствуют о большем вкладе реакции гидрогенолиза в конверсию алканов на цеолите ZnO/H-BEA, что отражается в большем количестве образующихся малых C₁–C₂ алканов.

С учётом имеющихся результатов можно предложить следующую общую схему, описывающую превращение C₃–C₄ алканов на Zn-модифицированных цеолитах (Рисунок 75). Важно отметить, что природа наблюдаемых поверхностных интермедиатов, таких как цинк-алкилы, π-комpleксы алканов с ионами Zn²⁺, аллилцинковые частицы, явно говорит об осуществлении основных стадий превращения с участием цинксодержащих центров. Первый шаг превращения – дегидрирование алкана в алкан парными центрами Zn²⁺···O⁻ (Zn²⁺–O²⁻) с промежуточным образованием частиц цинк-алкила, причём диссоциативная адсорбция алкана идёт с участием только метильных групп. Результаты исследования реакции H/D обмена в пропане, бутане и изобутане на цеолитах Zn²⁺/H-BEA и ZnO/H-BEA [384, 386, 387]

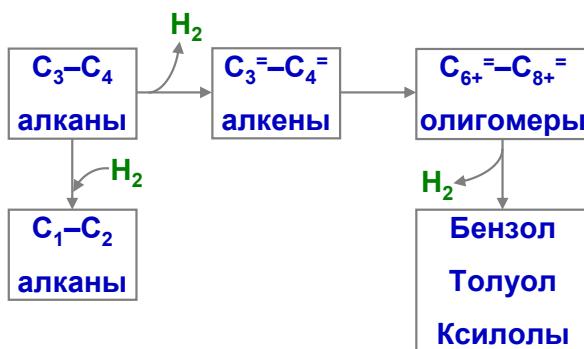


Рисунок 75 – Схема превращения C₃–C₄ алканов на цинксодержащих цеолитах бета и ZSM-5, модифицированных ионами Zn²⁺ или оксо-кластерами ZnO

подтверждают, что ионы Zn^{2+} и частицы ZnO способствуют эффективной активации связей C–H именно в метильных группах C_3 – C_4 алканов. Далее алкан олигомеризуется, а интермедиатами этой реакции являются цинк-аллильные частицы. Подробно механизм олигомеризации C_3 – C_4 алканов на Zn -модифицированных цеолитах описан в разделе 5.4.2. Заключительным этапом превращения является ароматизация олигомерных алканов в бензол и его метилзамещенные производные, толуол и ксилолы, с участием БКЦ и/или цинксодержащих центров (раздел 5.4.2).

Характер наблюдаемых превращений свидетельствует в пользу реализации прямого гидрогенолиза, как основного пути образования малых алканов, включая метан. Источником водорода, необходимого для реакции гидрогенолиза, являются стадии дегидрирования и ароматизации. Альтернативный путь образования малых алканов – протолитический крекинг с участием БКЦ. Однако в таком случае, во-первых, должно наблюдаться перемещение метки ^{13}C в молекуле исходного алкана [59, 389, 393, 394, 730] и, во-вторых, продуктами являлись бы малые алкан и алкан, например, метан и этилен для пропана, метан и пропилен для бутана. Перенос метки ^{13}C наблюдался только для бутана на цеолите $ZnO/H\text{-BEA}$. При этом, как показывают полученные спектры ^{13}C ЯМР (КП) ВМУ, во всех изученных случаях в качестве первичных продуктов превращения C_3 – C_4 алканов наблюдались C_3 – C_4 алкены и малые алканы, причём одновременно. Таким образом, превращение C_3 – C_4 алканов на Zn -модифицированных цеолитах

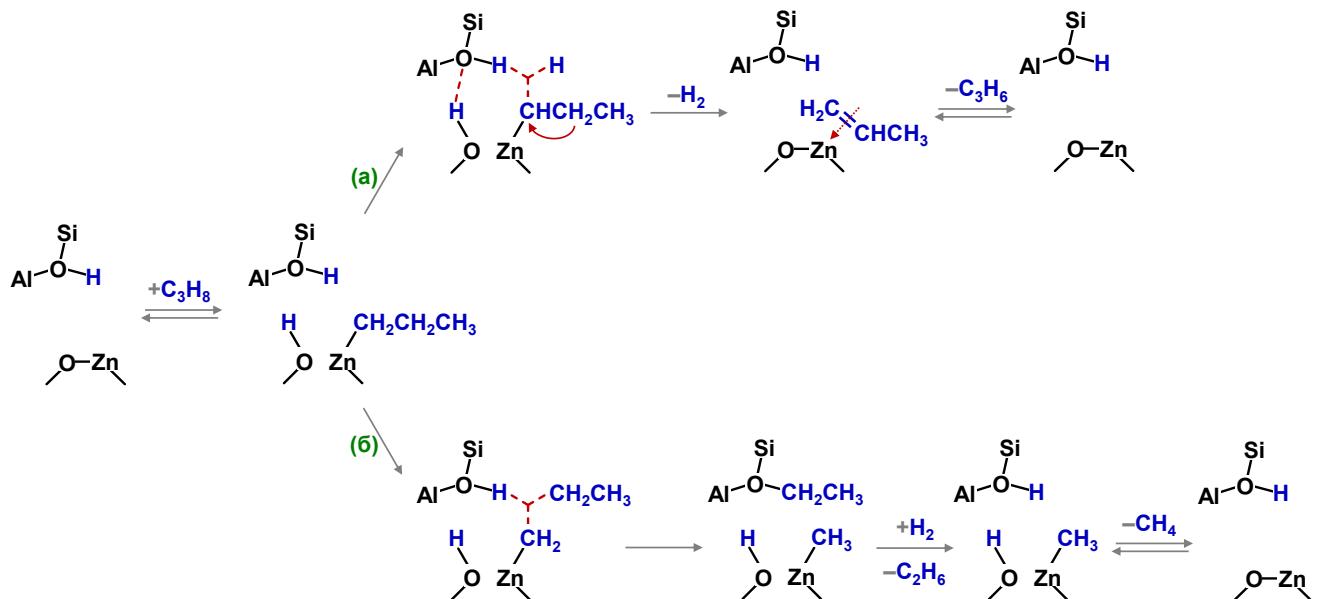


Рисунок 76 – Превращение пропана на цеолитах бета и ZSM-5, модифицированных ионами Zn^{2+} или оксо-кластерами ZnO : дегидрирование (а) и гидрогенолиз (б); парные льюисовские центры цинк-кислород, $Zn^{2+}\cdots O^-$ в составе ионного центра Zn^{2+} или $Zn^{2+}-O^{2-}$ в частице ZnO , представлены в общем виде как $-O-Zn-$

ZSM-5 и бета проходит по двум параллельным направлениям, дегидрирование и прямой гидрогенолиз, а цинксодержащие центры являются активными в отношении обоих путей.

Каким же образом цинксодержащие центры в цеолите, ионы Zn^{2+} и оксо-кластеры ZnO , осуществляют стадии дегидрирования и гидрогенолиза алканов? Первичным поверхностным интермедиатом, как описано выше, являются цинк-алкилы. Кроме того, результаты исследования реакции H/D обмена в пропане, бутане и изобутане на цеолитах $Zn^{2+}/H\text{-BEA}$ и $ZnO/H\text{-BEA}$ [384, 386, 387], о которых уже упоминали, показывают, что активация связи C–H в алканах происходит с участием как цинксодержащих центров, так и БКЦ. Механизм стадий дегидрирования и гидрогенолиза $C_3\text{--}C_4$ алканов на парных центрах $Zn^{2+}\cdots O^-$ ($Zn^{2+}\text{--}O^{2-}$) можно представить на примере пропана следующим образом (Рисунок 76) [341]. Первый шаг – диссоциативная адсорбция с участием метильной группы и образованием н-пропилцинка. Далее, на втором шаге, происходит атака рядом расположенного БКЦ по связи C–H или C–C в н-пропилцинке. В первом случае от поверхностного интермедиата отщепляется гидрид-ион (H^-), что даёт молекулу H_2 и пропилен. Молекула алкена стабилизируется на цинковом центре в виде π -комплекса, который наблюдается методом ^{13}C ЯМР ВМУ. Во втором случае происходит разрыв связи C–C в н-пропилцинке с образованием цинк-метила и этокси-частицы, десорбция которых с поверхности цеолита при вовлечении водорода, образовавшегося на стадии дегидрирования, приводит к образованию метана и этана.

4.1.2 Кинетика превращения $C_3\text{--}C_4$ алканов

Для наблюдения кинетики превращения $C_3\text{--}C_4$ алканов использовали метод 1H ЯМР ВМУ *in situ*. Образцы цеолитов $Zn^{2+}/H\text{-BEA}$ и $ZnO/H\text{-BEA}$ с адсорбированными алканами нагревали в датчике ЯМР при заданных температурах и производили запись спектров в течение определенного времени в режиме *in situ*. Интегрирование получаемых спектров даёт информацию о концентрации участников превращения в каждый момент времени, на основе чего строятся соответствующие кинетические кривые. Как правило в условиях *in situ* эксперимента удается наблюдать только сигналы от слабо адсорбированных соединений, алканов. Учёт баланса по водороду и углероду в наблюдаемых соединениях даёт кинетические кривые для не наблюдаемых атомов H и C в составе сильно адсорбированных на поверхности катализатора углеводородных частиц, например в цинк-алкилах, алкенах, цинк-аллилах и ароматических углеводородах. Моделирование полученных кинетических кривых производится в рамках метода Рунге-Кutta [732] (программный пакет Mathcad 15.0) по предлагаемой кинетической схеме, которая конструируется с учётом данных метода ^{13}C ЯМР ВМУ об основных стадиях превращения алканов: дегидрирование, гидрогенолиз, ароматизация. Результатом моделирования является определение величин констант скорости для стадий превращения.

Пропан

Кинетика превращения пропана на цеолитах $Zn^{2+}/H\text{-BEA}$ и $ZnO/H\text{-BEA}$ изучена в температурном диапазоне 543–573 К. Рисунок 77 показывает спектры ^1H ЯМР ВМУ при температуре 553 К *in situ*. Видно, что с течением времени спектры изменяются, что говорит о протекании химических реакций в образце. Исходный пропан наблюдается по двум сигналам на 0,9 ($-\text{CH}_3$) и 1,4 ($-\text{CH}_2-$) м. д., интенсивность которых снижается. При этом происходит рост интенсивности сигналов на 0,6–0,7 м. д. от этана и 0,0 м. д. от метана. Интенсивность сигнала этана проходит через максимум после чего начинает также снижаться. Спектры показывают, что превращение пропана и этана на цеолите $ZnO/H\text{-BEA}$ идёт заметно медленнее, чем на $Zn^{2+}/H\text{-BEA}$. Таким образом, полученные данные подтверждают наше предположение о большей активности ионов Zn^{2+} для превращения алканов.

Кинетические кривые, построенные после интегрирования спектров ^1H ЯМР ВМУ, наглядно демонстрируют описанные изменения концентрации $C_1\text{--}C_3$ алканов в ходе превращения (Рисунок 78а,б). Полное превращение пропана происходит за 600 и 3000 мин на цеолитах $Zn^{2+}/H\text{-BEA}$ и $ZnO/H\text{-BEA}$, соответственно. Кинетические кривые для атомов Н и С в составе поверхностных интермедиатов и продуктов (Рисунок 78в,г) показывают постепенное уменьшение отношения Н/С в ходе превращения, что говорит об образовании более ненасыщенных соединений с течением времени. Это можно наглядно проследить для образца

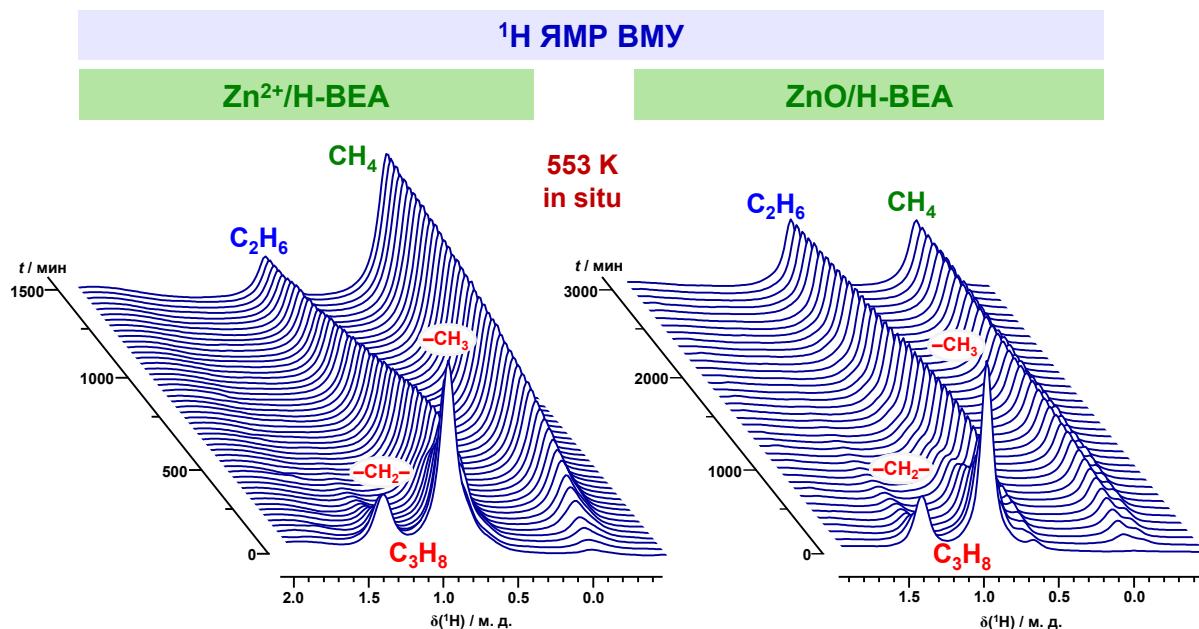


Рисунок 77 – Спектры ЯМР ВМУ на ядрах ^1H пропана, адсорбированного на цеолит $Zn^{2+}/H\text{-BEA}$ или $ZnO/H\text{-BEA}$, при температуре 553 К *in situ*

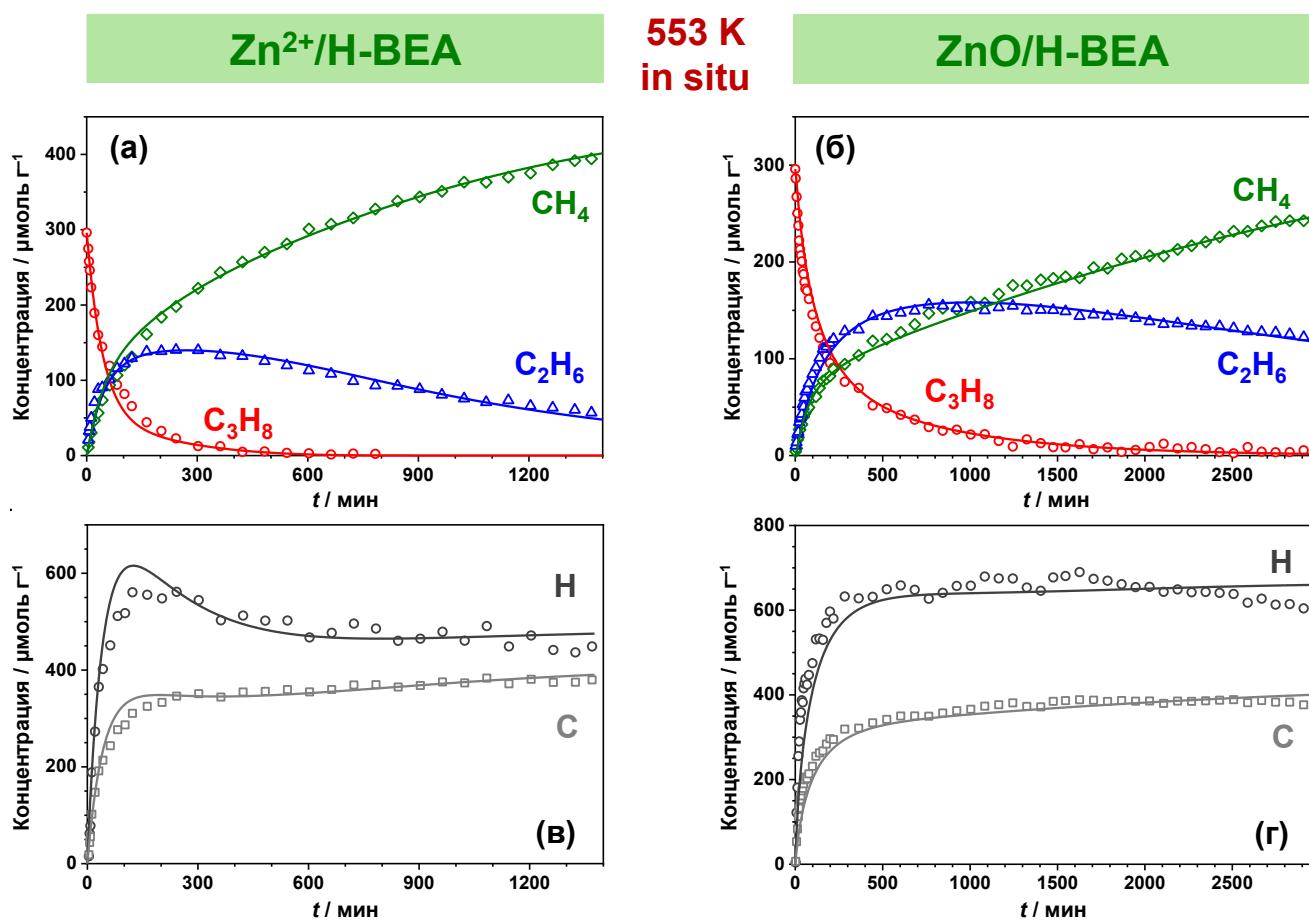


Рисунок 78 – Кинетика превращения пропана, адсорбированного на цеолит $\text{Zn}^{2+}/\text{H-BEA}$ или $\text{ZnO}/\text{H-BEA}$, при температуре 553 К in situ: кинетические кривые для пропана, этана, метана (а, б) и атомов Н и С в составе поверхностных интермедиатов и продуктов (в, г); моделирование экспериментальной кинетики проводили на основе кинетической Схемы 1; экспериментальные кривые обозначены точками, а модельные – сплошными линиями

Таблица 9 – Анализ продуктов превращения пропана на цеолитах $\text{Zn}^{2+}/\text{H-BEA}$ и $\text{ZnO}/\text{H-BEA}$ при температуре 573 К и времени превращения 1500 и 3000 мин, соответственно, методом ГХ-МС

Соединение	Относительное количество / %	
	$\text{Zn}^{2+}/\text{H-BEA}$	$\text{ZnO}/\text{H-BEA}$
Бензол	8,5	4,4
Толуол	40,5	34,7
Ксиолы	36,2	42,3
Триметилбензолы	14,8	18,6
Средний состав	$\text{C}_{7,4}\text{H}_{9,1}$	$\text{C}_{7,6}\text{H}_{9,5}$

$Zn^{2+}/H\text{-BEA}$, для которого отношение H/C составляет 1,9–2,0 первые 100 мин, 1,6–1,7 в интервале 100–300 мин и далее постепенно снижается примерно до 1,2. Это полностью соответствует картине превращения пропана, наблюдаемой методом ^{13}C ЯМР ВМУ (Рисунок 68, Рисунок 75): первичным поверхностным продуктом является пропилен ($\text{H/C} = 2,0$), далее образуются цинк-аллил ($\text{H/C} = 1,7$), олигомерные алкены и, наконец, ароматические соединения. Отношение H/C = 1,2 соответствует толуолу или ксилолу. Для образца $ZnO/H\text{-BEA}$ отношение H/C достигает конечного значения 1,6 за 3000 мин реакции, что объясняется более медленным превращением.

Состав ароматических продуктов, образующихся из пропана при 573 К, проанализировали методом ГХ-МС после их экстракции с цеолитов $Zn^{2+}/H\text{-BEA}$ (превращение в течение 1500 мин) и $ZnO/H\text{-BEA}$ (превращение в течение 3000 мин) диэтиловым эфиром. Таблица 9 показывает полученные результаты. Состав продуктов для цеолитов одинаковый с точки зрения образующихся соединений, бензол, толуол, ксилолы и триметилбензолы, но немного отличается по вкладу отдельных компонентов. Для обоих образцов толуол и ксилолы преобладают в смеси продуктов (> 75 %). Эти данные подтверждают результаты метода ^{13}C ЯМР ВМУ об образовании в основном простейших ароматических углеводородов. Средний состав продуктов имеет отношение H/C близкое к величине 1,2, что хорошо соотносится со значением этого параметра, полученным из кинетических кривых для атомов H и C в продуктах превращения пропана.

Полученные кинетические кривые для метана и этана (Рисунок 78а,б) показывают, что эти алканы образуются сразу с началом превращения пропана, что свидетельствует в пользу прямого гидрогенолиза исходного алкана как основного источника образования малых алканов. Кроме того, в представленных спектрах (Рисунок 77) не наблюдается H_2 , который должен образовываться при дегидрировании пропана. Это говорит о вовлечении водорода в превращение, т. е., опять же, об осуществлении реакции гидрогенолиза. Интересным наблюдением является то, что для цеолита $Zn^{2+}/H\text{-BEA}$ на начальном этапе кинетики (< 100 мин) образуются равные количества метана и этана, в полном соответствии со стехиометрией реакции гидрогенолиза. В то же время для цеолита $ZnO/H\text{-BEA}$ характерной чертой является большая концентрация образующегося этана по сравнению с метаном. Подобное наблюдение можно объяснить наличием канала расходования метана, т. е. его превращением.

Для моделирования экспериментальной кинетики нами предложена Схема 1, которая включает в себя минимально необходимый набор уравнений, описывающий основные стадии превращения пропана. Согласно схеме, пропан дегидрируется в пропилен с константой скорости k_1 . Высвобождаемый водород (H_2) расходуется на гидрогенолиз пропана (k_2) с образованием равных количеств этана и метана. Стадия 5 (k_5) описывает сложный процесс ароматизации пропилена, продуктами которого являются толуол и дополнительное количество H_2 , необходимое

для продолжения реакции гидрогенолиза. Стадии олигомеризации, циклизации и дегидрирования промежуточных алkenов исключены из рассмотрения. Как отмечалось выше, образующийся этан также вовлекается в превращение по стадиям дегидрирования в этилен (k_3) и гидрогенолиза в метан (k_4). При этом этилен далее участвует в ароматизации в толуол (k_6). Толуол был принят в качестве основного продукта ароматизации алkenов, поскольку, согласно данным метода ГХ-МС, он максимально соответствует среднему составу образующихся ароматических углеводородов. Рисунок 78а,в показывает, что использование стадий 1–6 позволяет хорошо описать экспериментальные кинетические кривые для превращения пропана на цеолите $Zn^{2+}/H\text{-BEA}$. Для моделирования кинетики в случае образца $ZnO/H\text{-BEA}$, как указано выше, требуется предложить дополнительную стадию, описывающую расходование метана. Найдено, что стадия 7 (k_7), включенная в кинетическую схему, позволяет хорошо воспроизвести особенности кинетики превращения пропана, наблюдаемые экспериментально (Рисунок 78б,г). Данная реакция формально представляет сложный процесс совместного превращения пропана и метана с образованием двух молекул этана. Подробнее возможный механизм этой стадии разбирается в разделе 4.1.3.

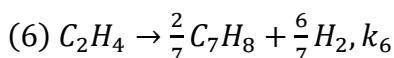
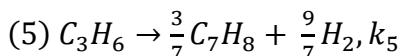
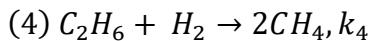
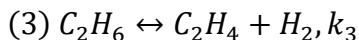
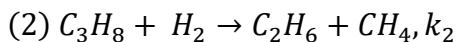
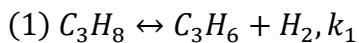


Схема 1 – Кинетическая схема превращения пропана на цеолитах $Zn^{2+}/H\text{-BEA}$ или $ZnO/H\text{-BEA}$

В результате моделирования экспериментальной кинетики превращения пропана в температурном диапазоне 543–573 К нами определён набор констант скорости k_1 – k_7 . Рисунок 79 показывает зависимость констант от обратной температуры (графики в координатах Аррениуса). Полученные результаты дают возможность количественно сравнить свойства образцов $Zn^{2+}/H\text{-BEA}$ и $ZnO/H\text{-BEA}$. Видно, что цеолит, содержащий ионы Zn^{2+} , действительно, более активный в реакциях дегидрирования, гидрогенолиза пропана и ароматизации пропилена, что подтверждает качественный вывод, сделанный на основе данных ^{13}C и ^1H ЯМР ВМУ. Величины констант k_1 , k_2 , k_5 больше, в некоторых случаях на один порядок, для цеолита $Zn^{2+}/H\text{-BEA}$, чем

для ZnO/H-BEA. Из температурных зависимостей констант скорости определены энергии активации E для стадий 1–7. Величины E_1 и E_3 для реакций дегидрирования пропана и этана на цеолитах $Zn^{2+}/H\text{-BEA}$ и $ZnO/H\text{-BEA}$ составляют примерно 60 кДж/моль (90 кДж/моль для этана на $ZnO/H\text{-BEA}$), что существенно ниже по сравнению с энергией активации для дегидрирования алканов на H-форме цеолитов (140–200 кДж/моль) [729, 731, 733–735]. Для стадий олигомеризации/ароматизации алканов величины E_5 и E_6 составляют 93–145 кДж/моль, что отличается от значения активационного барьера 50–80 кДж/моль, определенного для образования олигомерных алканов на цеолитах [611, 736–738]. Это свидетельствует в пользу предположения об изменении механизма олигомеризации/ароматизации алканов на Zn-содержащих цеолитах (см. раздел 5.4.2). Интересно, что стадия 7, отвечающая за совместное превращение метана и пропана, имеет сравнительно низкую $E_7 = 76 \pm 15$ кДж/моль, поэтому заметный вклад данного процесса в конверсию метана следует ожидать при сравнительно низких температурах. В общем случае для цеолита $Zn^{2+}/H\text{-BEA}$ характерны более низкие значения энергий активации E по сравнению с образцом $ZnO/H\text{-BEA}$, в частности для стадий дегидрирования (E_2 и E_4) и ароматизации (E_5 и E_6).

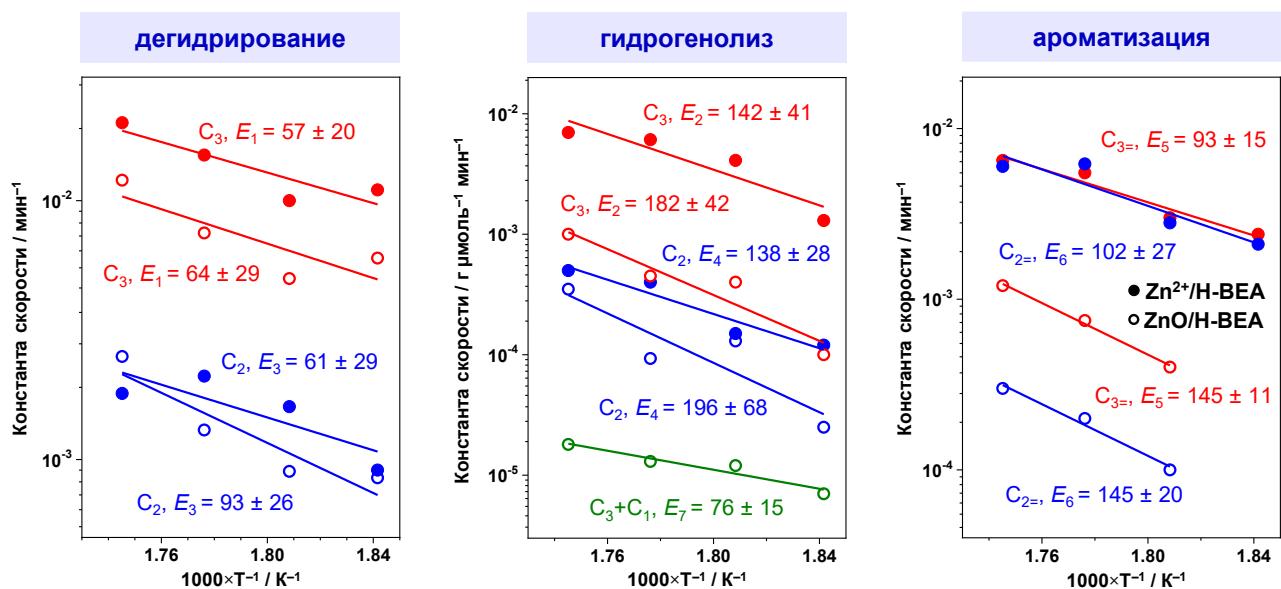


Рисунок 79 – Зависимость констант скорости реакций 1–7 из Схемы 1 с участием C_2 , C_3 алканов и $C_2=$, $C_3=$ алканов от обратной температуры с указанием энергии активации E каждой из реакций (кДж/моль); величины констант скорости определяли при моделировании кинетики превращения пропана на цеолите $Zn^{2+}/H\text{-BEA}$ (●) или $ZnO/H\text{-BEA}$ (○) при температурах

Бутан

Рисунок 80 показывает спектры ^1H ЯМР ВМУ для бутана, адсорбированного на цеолит $\text{Zn}^{2+}/\text{H-BEA}$ или ZnO/H-BEA , записанные при температуре 553 К *in situ*. Аналогичные данные также имеются для температур 543 и 573 К. Спектры показывают изменение концентрации бутана, пропана, этана и метана в ходе превращения. Сигналы на 0,9 и 1,3 м. д. принадлежат метильным и метиленовым группам бутана и пропана, для которых химические сдвиги совпадают. Сигналы от этана и метана наблюдаются на 0,8 и -0,1 м. д., соответственно. Интегральные интенсивности указанных сигналов использовали для построения соответствующих кинетических кривых для $\text{C}_1\text{--C}_4$ алканов (Рисунок 81а,б). Поскольку сигналы бутана и пропана не могут быть надёжно разделены в полученных спектрах, для определения количества каждого из алканов, $\text{C}(\text{C}_3\text{H}_8)$ и $\text{C}(\text{C}_4\text{H}_{10})$, использовали систему уравнений

$$\text{C}(\text{CH}_3) = 6\text{C}(\text{C}_3\text{H}_8) + 6\text{C}(\text{C}_4\text{H}_{10}), \quad (4.1)$$

$$\text{C}(\text{CH}_2) = 2\text{C}(\text{C}_3\text{H}_8) + 4\text{C}(\text{C}_4\text{H}_{10}), \quad (4.2)$$

где $\text{C}(\text{CH}_3)$ и $\text{C}(\text{CH}_2)$ обозначают общую концентрацию ($\mu\text{моль/г}$) атомов Н в метильных и метиленовых группах бутана и пропана. Учёт баланса по водороду и углероду в образцах использовали для построения кинетических кривых для атомов Н и С в участниках превращения, не наблюдаемых в спектрах ^1H ЯМР ВМУ (Рисунок 81в,г).

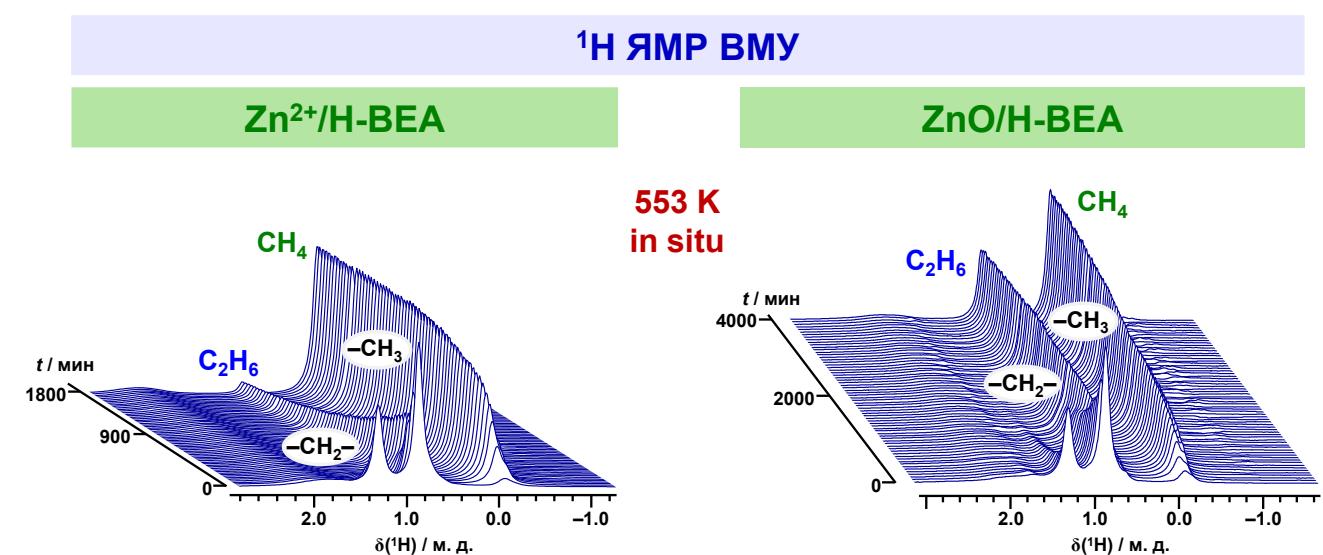


Рисунок 80 – Спектры ЯМР ВМУ на ядрах ^1H бутана, адсорбированного на цеолит $\text{Zn}^{2+}/\text{H-BEA}$ или ZnO/H-BEA , при температуре 553 К *in situ*

Экспериментальная кинетика моделировалась на основе Схемы 2, которая составлена, исходя из данных метода ^{13}C ЯМР ВМУ для превращения ($1\text{-}^{13}\text{C}$)бутана на цеолитах $\text{Zn}^{2+}/\text{H-BEA}$ и $\text{ZnO}/\text{H-BEA}$. Данная схема аналогична Схеме 1, предложенной для пропана. Стадия 1 (k_1) – дегидрирование бутана в бутен. Стадии 4 и 6 (k_4 и k_6) соответствуют дегидрированию пропана и этана, которые образуются в результате реакций гидрогенолиза бутана по положениям $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-$ (k_2) или $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ (k_3). Гидрогенолиз пропана и этана описывается константами скорости k_5 и k_6 , соответственно. Стадии 8–10 представляют собой сложный процесс олигомеризации и ароматизации алканов. Для цеолита $\text{Zn}^{2+}/\text{H-BEA}$ конечным продуктом является бензол, для которого величина Н/C соответствует наблюдаемому отношению из кинетических кривых для атомов Н и С в конце превращения (Рисунок 81в). Для цеолита $\text{ZnO}/\text{H-BEA}$ в качестве конечного

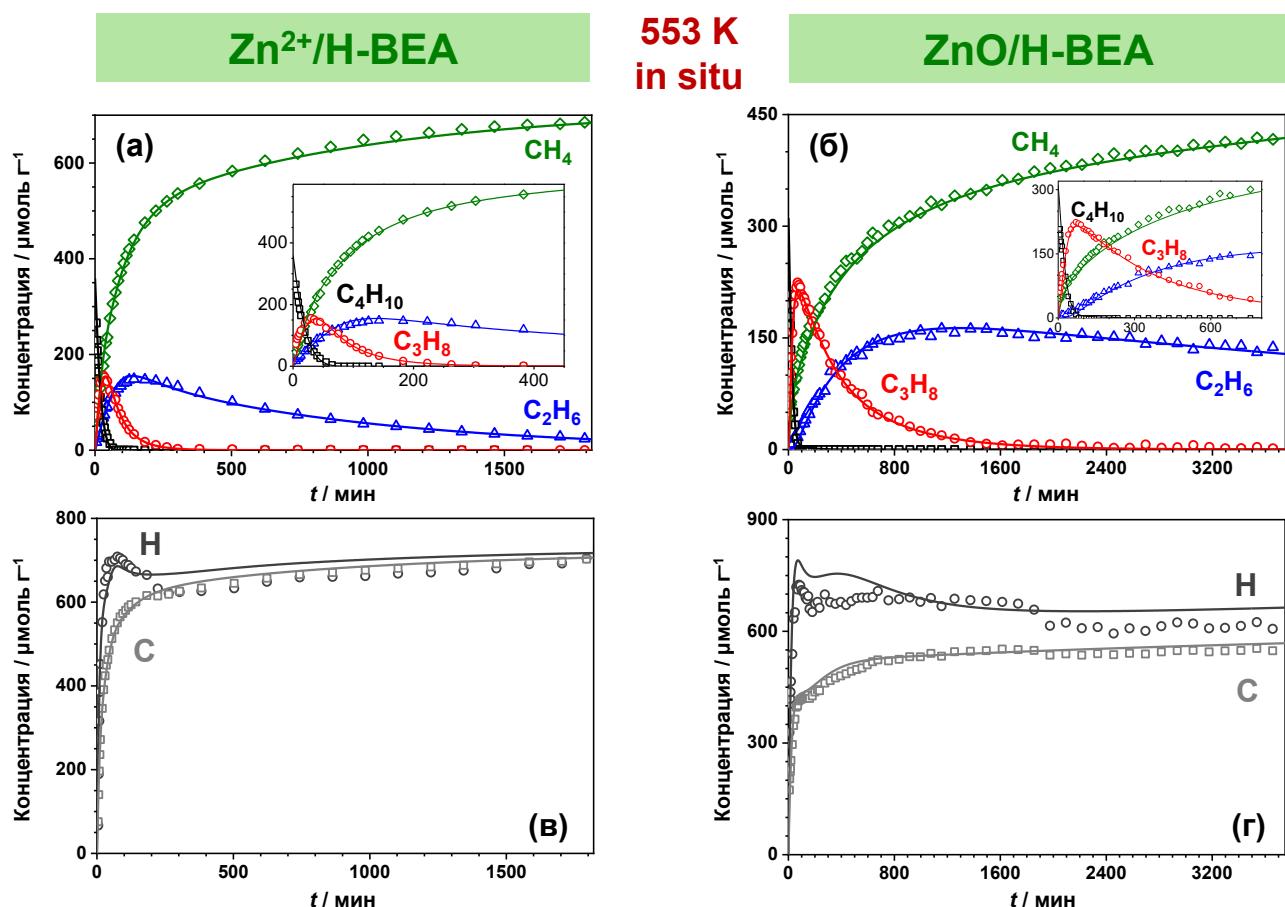


Рисунок 81 – Кинетика превращения бутана, адсорбированного на цеолит $\text{Zn}^{2+}/\text{H-BEA}$ или $\text{ZnO}/\text{H-BEA}$, при температуре 553 К in situ: кинетические кривые для бутана, пропана, этана, метана (а, б) и атомов Н и С в составе поверхностных интермедиатов и продуктов (в, г); моделирование экспериментальной кинетики проводили на основе кинетической Схемы 2; экспериментальные кривые обозначены точками, а модельные – сплошными линиями

продукта следует рассматривать толуол (Рисунок 81г). Соответственно Схема 2 применялась в двух вариантах, стадия 10а или 10б, для моделирования кинетики превращения бутана на цеолитах Zn²⁺/H-BEA или ZnO/H-BEA. Предварительное моделирование показало, что для адекватного описания экспериментальной кинетики кинетическая схема должна включать стадию 11 (k_{11}), которая описывает сложный процесс вовлечения метана в превращение с бутаном. В отличие от случая с пропаном данная стадия необходима для моделирования кинетики в случае обоих цеолитов, Zn²⁺/H-BEA и ZnO/H-BEA. Экспериментально вклад такого процесса хорошо наблюдается для кинетических кривых пропана и метана в случае образца ZnO/H-BEA: видно, что количество образующегося пропана существенно превышает наблюдаемую концентрацию метана, который, очевидно, должен расходоваться. Примечательно, что для цеолита ZnO/H-BEA реакция гидрогенолиза k_3 не даёт какого-либо вклада в образование этана, другими словами, разрыв во связи –CH₂–CH₂– в бутане на таком катализаторе не происходит. Подобный результат объясняется быстрой изомеризацией бутана в изобутан, что наблюдалось методом ¹³C ЯМР ВМУ (Рисунок 70). Гидрогенолиз бутана по стадии 3, соответственно, вносит вклад в превращение только на начальном этапе кинетики. Отметим также, что нам не удалось

- (1) $C_4H_{10} \leftrightarrow C_4H_8 + H_2, k_1$
- (2) $C_4H_{10} + H_2 \rightarrow C_3H_8 + CH_4, k_2$
- (3) $C_4H_{10} + H_2 \rightarrow 2C_2H_6, k_3$
- (4) $C_3H_8 \leftrightarrow C_3H_6 + H_2, k_4$
- (5) $C_3H_8 + H_2 \rightarrow C_2H_6 + CH_4, k_5$
- (6) $C_2H_6 \leftrightarrow C_2H_4 + H_2, k_6$
- (7) $C_2H_6 + H_2 \rightarrow 2CH_4, k_7$
- (8) $C_4H_8 \rightarrow \frac{2}{3}C_6H_6 + 2H_2, k_8$
- (9) $C_3H_6 \rightarrow \frac{1}{2}C_6H_6 + \frac{3}{2}H_2, k_9$
- (10а) $C_2H_4 \rightarrow \frac{1}{3}C_6H_6 + H_2, k_{10}$
- (10б) $C_2H_4 \rightarrow \frac{2}{7}C_7H_8 + \frac{6}{7}H_2, k_{10}$
- (11) $C_4H_{10} + 2CH_4 \rightarrow 2C_3H_8 + H_2, k_{11}$

Схема 2 – Кинетическая схема превращения бутана на цеолитах Zn²⁺/H-BEA или ZnO/H-BEA

надёжно определить константы k_6 и k_{10} для реакций дегидрирования этана и ароматизации этилена на цеолите ZnO/H-BEA при температуре 543 К, поскольку в данном случае конверсия этана проходит на небольшую глубину.

Рисунок 82 показывает значения констант скорости реакций из Схемы 2 и их зависимость от обратной температуры. Полученные результаты свидетельствуют о большей активности цеолита Zn²⁺/H-BEA по сравнению с ZnO/H-BEA, так как величины констант скорости всех

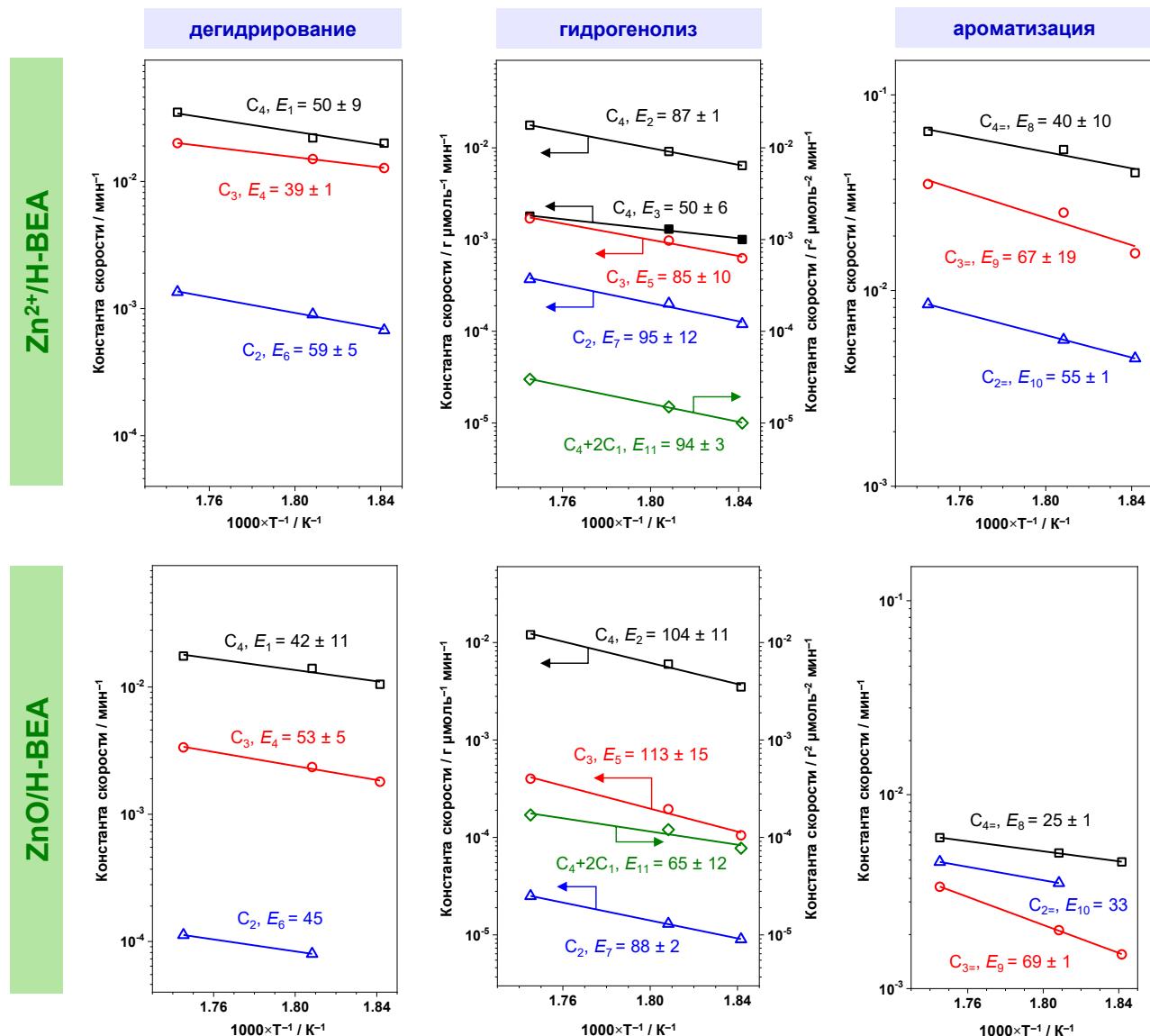


Рисунок 82 – Зависимость констант скорости реакций 1–11 из Схемы 2 с участием C₂–C₄ алканов и C₂=–C₄= алkenов от обратной температуры с указанием энергии активации E каждой из реакций (кДж/моль); величины констант скорости определяли при моделировании кинетики превращения бутана на цеолите Zn²⁺/H-BEA (верхний ряд) или ZnO/H-BEA (нижний ряд) при температурах 543–573 К на основе Схемы 2

стадий для первого случая в 2–10 раз выше. Исключением является реакция k_{11} . Цеолиты Zn²⁺/H-BEA и ZnO/H-BEA осуществляют реакции дегидрирования и ароматизации с очень близкими по значению энергиями активации. Образцы катализаторов отличаются в отношении реакций гидрогенолиза бутана. Как уже отмечалось, цеолит Zn²⁺/H-BEA ведёт гидрогенолиз бутана по стадиям 2 и 3, причём константа k_2 больше k_3 в 5–10 раз, а энергии активации составляют 87 и 50 кДж/моль, соответственно. Для образца ZnO/H-BEA основной вклад в превращение бутана даёт только стадия 2 (104 кДж/моль). Константы скорости k_2 для двух цеолитов близки, а энергии активации E_2 отличаются на 17 кДж/моль. Полученные результаты можно в дальнейшем использовать для улучшения каталитических свойств Zn-содержащих цеолитов. Например, увеличение селективности по алкенам и ароматическим углеводородам, а также снижение выхода метана потенциально достигается выбором конкретного типа цинксодержащих частиц, вводимых в цеолит. Оксо-клスター ZnO, как показано в данной работе, позволяют снизить вклад реакции гидрогенолиза бутана. Кроме того, обнаруженная разница в энергиях активации реакций дегидрирования и гидрогенолиза, порядка 40 кДж/моль, позволяет снизить эффект гидрогенолиза в условиях проведения конверсии бутана при пониженной температуре.

Изобутан

Рисунок 83 демонстрирует спектры ЯМР ВМУ на ядрах ¹H изобутана, адсорбированного на цеолит Zn²⁺/H-BEA или ZnO/H-BEA, записанные при температуре 563 К в режиме *in situ*.

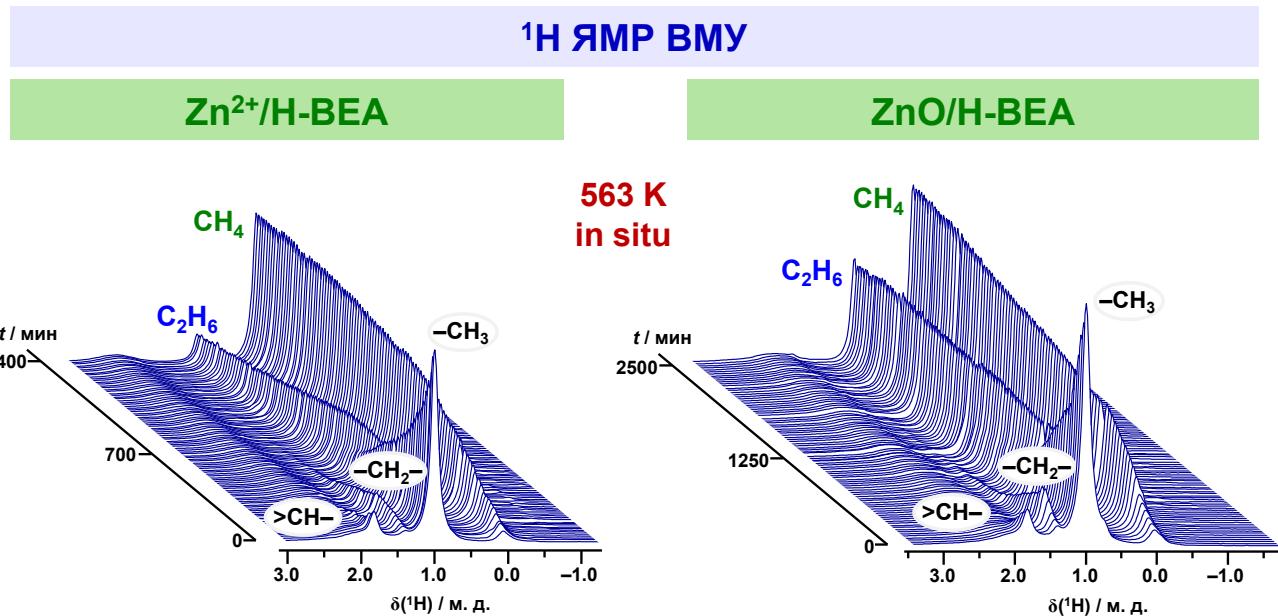


Рисунок 83 – Спектры ЯМР ВМУ на ядрах ¹H изобутана, адсорбированного на цеолит Zn²⁺/H-BEA или ZnO/H-BEA, при температуре 563 К *in situ*

Наблюдаются сигналы, относящиеся к группам $-\text{CH}_3$ изобутана и пропана (0,9 м. д.), группе $>\text{CH}-$ изобутана (1,3 м. д.), группе $-\text{CH}_2-$ пропана (1,8 м. д.), этану (0,8 м. д.) и метану (0,0 м. д.). Сигналы от малых алканов появляются в спектре сразу же с началом превращения изобутана, сигналы которого исчезают в течение первого часа реакции. Поведение сигналов от пропана и этана типично для промежуточных участников: их интенсивность сначала растёт, а далее снижается. Интенсивность сигнала от метана возрастает на протяжении всей кинетики, поскольку метан является одним из конечных продуктов превращения.

Интегрирование полученных спектров даёт кинетические кривые для участников превращения (Рисунок 84а,б). Другие интермедиаты и продукты превращения (алкены, H_2 , ароматические соединения) не наблюдаются напрямую в спектрах, но их кинетические кривые

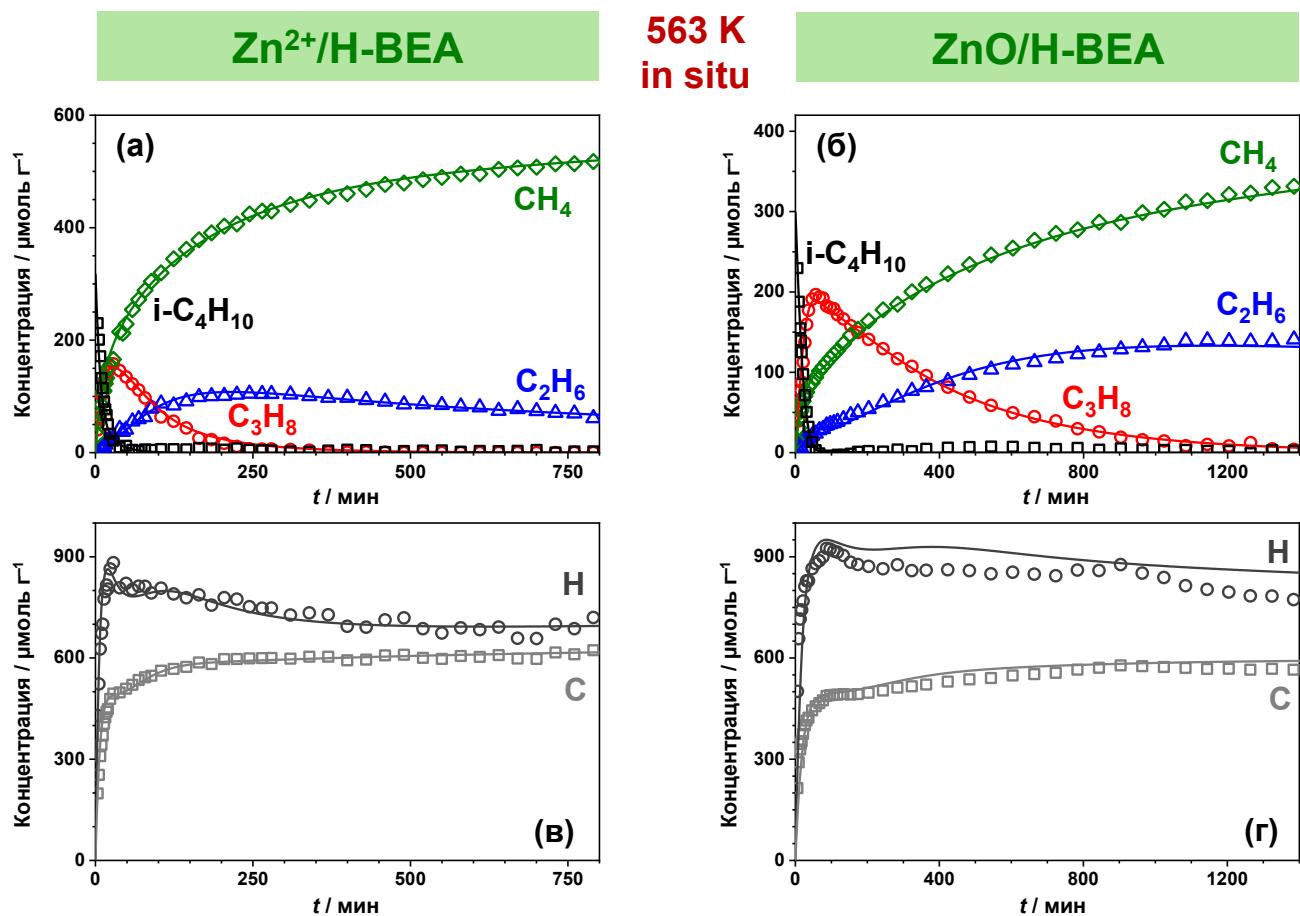


Рисунок 84 – Кинетика превращения изобутана, адсорбированного на цеолит $\text{Zn}^{2+}/\text{H-BEA}$ или $\text{ZnO}/\text{H-BEA}$, при температуре 563 K *in situ*: кинетические кривые для изобутана, пропана, этана, метана (а, б) и атомов Н и С в составе поверхностных интермедиатов и продуктов (в, г); моделирование экспериментальной кинетики проводили на основе кинетической Схемы 3; экспериментальные кривые обозначены точками, а модельные – сплошными линиями

получаются из учёта баланса по водороду и углероду в образцах (Рисунок 84в,г). Состав ароматических продуктов, образующихся из изобутана на цеолитах $Zn^{2+}/H\text{-BEA}$ и $ZnO/H\text{-BEA}$, проанализировали методом ГХ-МС (Таблица 10). Видно, что набор продуктов одинаковый для двух образцов цеолита, но вклад отдельных соединений отличается и зависит как от температуры превращения, так и от типа введённых в цеолит цинкодержащих частиц. Увеличение температуры превращения приводит к более высокому выходу ксилолов, при этом существенно снижается вклад триметилбензолов для $Zn^{2+}/H\text{-BEA}$, бензола и толуола – для $ZnO/H\text{-BEA}$. Для цеолита $Zn^{2+}/H\text{-BEA}$ характерно образование больших количеств бензола. Среднее отношение Н/С в продуктах является постоянной величиной и равно 1,1–1,2, что хорошо коррелирует с полученными концентрациями атомов Н и С в конечных продуктах превращения (Рисунок 84в,г).

Ключевые стадии превращения изобутана установлены по данным метода ^{13}C ЯМР ВМУ для цеолитов $Zn^{2+}/H\text{-BEA}$ (Рисунок 71, Рисунок 72) и $ZnO/H\text{-BEA}$ (Рисунок 73, Рисунок 74): дегидрирование, гидrogenолиз, олигомеризация и ароматизация. Интермедиатами являются изобутен, пропилен, пропан и этан, а конечные продукты – метан и простейшие ароматические углеводороды. Принимая эти данные во внимание, была предложена Схема 3, включающая 10 стадий, для моделирования экспериментальной кинетики. Схема учитывает образование ароматических соединений среднего состава C_xH_y , который определяли из данных метода ГХ-МС (Таблица 10). Для кинетики превращения изобутана на цеолите $ZnO/H\text{-BEA}$, аналогично

Таблица 10 – Анализ продуктов превращения изобутана на цеолитах $Zn^{2+}/H\text{-BEA}$ и $ZnO/H\text{-BEA}$ при температурах 543–573 К методом ГХ-МС

Соединение	Относительное количество / %			
	$Zn^{2+}/H\text{-BEA}$		$ZnO/H\text{-BEA}$	
	543 К	553 К	563 К	573 К
Бензол	8,8	11,0	2,9	1,0
Толуол	33,2	34,2	40,6	26,6
Ксилолы	42,9	54,0	38,9	55,3
Триметилбензолы	15,1	0,8	17,6	17,1
Средний состав	$C_{7,6}H_{9,3}$	$C_{7,4}H_{8,2}^a$	$C_{7,7}H_{9,4}^b$	$C_{7,9}H_{9,8}$

^a Состав использовали для моделирования кинетики при 563 К; ^b состав использовали для моделирования кинетики при 553 К.

- (1) $C_4H_{10} \leftrightarrow C_4H_8 + H_2, k_1$
- (2) $C_4H_{10} + H_2 \rightarrow C_3H_8 + CH_4, k_2$
- (3) $C_3H_8 \leftrightarrow C_3H_6 + H_2, k_3$
- (4) $C_3H_8 + H_2 \rightarrow C_2H_6 + CH_4, k_4$
- (5) $C_2H_6 \leftrightarrow C_2H_4 + H_2, k_5$
- (6) $C_2H_6 + H_2 \rightarrow 2CH_4, k_6$
- (7) $C_4H_8 \rightarrow aC_xH_y + bH_2, k_7$
- (8) $C_3H_6 \rightarrow cC_xH_y + dH_2, k_8$
- (9) $C_2H_4 \rightarrow eC_xH_y + fH_2, k_9$
- (10) $C_4H_{10} + 2CH_4 \rightarrow 2C_3H_8 + H_2, k_{10}$

Схема 3 – Кинетическая схема превращения изобутана на цеолитах $Zn^{2+}/H\text{-BEA}$ и $ZnO/H\text{-BEA}$; коэффициенты $a-f$ рассчитывались в соответствии со средним составом ароматических продуктов (Таблица 10)

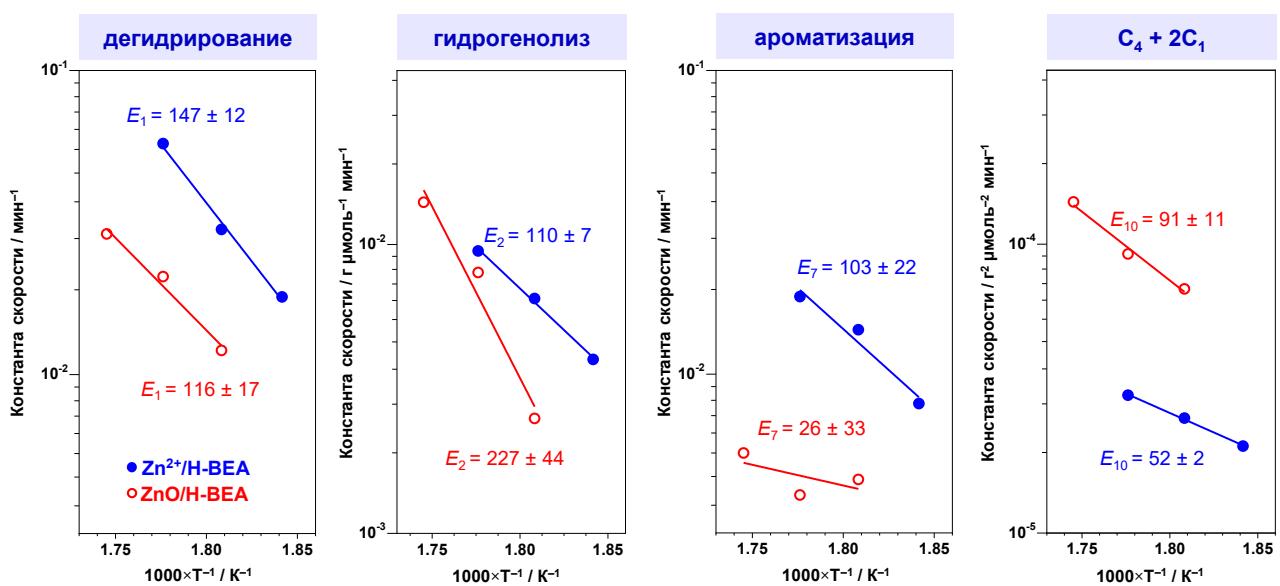


Рисунок 85 – Зависимость констант скорости реакций дегидрирования и гидрогенолиза изобутана, ароматизации изобутена, совместного превращения изобутана и метана от обратной температуры с указанием энергии активации E каждой из реакций (кДж/моль); величины констант скорости определяли при моделировании кинетики превращения изобутана на цеолите $Zn^{2+}/H\text{-BEA}$ (●) при 543–563 К или $ZnO/H\text{-BEA}$ (○) при 553–573 К на основе Схемы 3

аналогично случаям пропана и бутана, характерно несоответствие между наблюдаемыми количествами пропана и метана (Рисунок 84б), как продуктами прямого гидрогенолиза исходного алкана. По этой причине Схема 3 также включает стадию 10, которая описывает сложный процесс совместного превращения изобутана и метана. Только при учёте данной стадии удаётся получить хорошее описание экспериментальных кинетических кривых (Рисунок 84).

В результате моделирования кинетики при температурах 543–563 К для цеолита $Zn^{2+}/H\text{-BEA}$ и 553–573 К для цеолита $ZnO/H\text{-BEA}$ определили величины констант скорости реакций из Схемы 3 и зависимость констант скорости от обратной температуры (Рисунок 85). Далее обсуждаются константы скорости k_1 , k_2 , k_7 и k_{10} , относящиеся к реакциям с изобутаном и изобутеном. Цеолит $Zn^{2+}/H\text{-BEA}$ осуществляет реакции дегидрирования и ароматизации с константами скорости k_1 и k_7 в несколько раз большими, чем цеолит $ZnO/H\text{-BEA}$. Стадия гидрогенолиза изобутана проходит с равными скоростями k_2 на обоих образцах при температурах 563–573 К. Однако энергия активации E_2 составляет 227 и 110 кДж/моль для $ZnO/H\text{-BEA}$ и $Zn^{2+}/H\text{-BEA}$, соответственно. С другой стороны, стадия ароматизации изобутена на $ZnO/H\text{-BEA}$ проходит с относительно низкой $E_7 = 26$ кДж/моль. Принимая эти результаты во внимание, можно утверждать, что катализатор $ZnO/H\text{-BEA}$ способен вести ароматизацию изобутена с высокой селективностью, поскольку вклад реакции гидрогенолиза можно минимизировать или даже исключить при понижении температуры превращения. Стоить отметить, что образец $Zn^{2+}/H\text{-BEA}$ является более эффективным для получения ароматических углеводородов, потому что скорости дегидрирования и ароматизации для него выше. Кроме того, для $ZnO/H\text{-BEA}$ характерна более высокая константа скорости k_{10} (совместное превращение метана и изобутана), что приводит к образованию нежелательного пропана. Таким образом, для дальнейших прикладных исследований следует принимать компромиссное решение, выбирая между большими скоростями превращения, вкладом гидрогенолиза и селективностью по ароматическим продуктам.

Кинетические особенности превращения $C_3\text{--}C_4$ алканов

Проведенное исследование кинетики превращения пропана, бутана и изобутана на цеолитах бета, модифицированных либо ионами Zn^{2+} , либо оксо-кластерами ZnO , позволяет сделать следующие заключения. Цеолит $Zn^{2+}/H\text{-BEA}$ является более эффективным катализатором дегидрирования алканов и ароматизации алkenов, осуществляя эти стадии превращения с большими скоростями: константы скорости выше, а активационные барьеры ниже для соответствующих реакций. Однако наличие в цеолите катионных цинковых центров промотирует реакцию гидрогенолиза, приводя к большему выходу нежелательных малых алканов, в основном метана. Цеолит, модифицированный частицами ZnO , потенциально может показать высокую

селективность по алкенам и ароматическим углеводородам, бензолу и его метизамещенным производным, что связано с кинетическими параметрами реакционных стадий. Для этого конверсию алканов на катализаторе ZnO/H-BEA необходимо проводить при относительно низких температурах, при этом скорость превращения будет снижена.

Результаты, полученные для бутана и изобутана, дают возможность выявить эффект строения молекулы алкана на кинетику превращения. Рисунок 86 показывает сравнительные графики для двух случаев. Величина константы скорости дегидрирования изобутана на цеолитах $Zn^{2+}/H\text{-BEA}$ и $ZnO/H\text{-BEA}$ выше по сравнению с бутаном. Этот результат соответствует ранее сделанному наблюдению [707] о большей скорости дегидрирования изобутана на цеолите $Zn/H\text{-ZSM-5}$ в условиях проточного реактора. Интересно отметить, что энергия активации для реакции дегидрирования примерно в 3 раза ниже для бутана. Это приводит к большей чувствительности скорости данной реакции к изменению температуры в случае конверсии изобутана. Стадия гидрогенолиза обоих бутанов характеризуется приблизительно одинаковыми константами скорости при 543–573 К. Наибольшая скорость гидрогенолиза выявлена для превращения бутана на $Zn^{2+}/H\text{-BEA}$. Одна из обнаруженных особенностей – относительно высокий активационный барьер (227 кДж/моль) для гидрогенолиза изобутана на $ZnO/H\text{-BEA}$, в то время как для остальных случаев величина энергии активации равна 87–110 кДж/моль. Это означает, что в случае образца $ZnO/H\text{-BEA}$ скорость реакции гидрогенолиза может эффективно регулироваться (относительно других реакций) посредством изменения температуры превращения. Стадии олигомеризации и ароматизации бутена и изобутена на цеолите

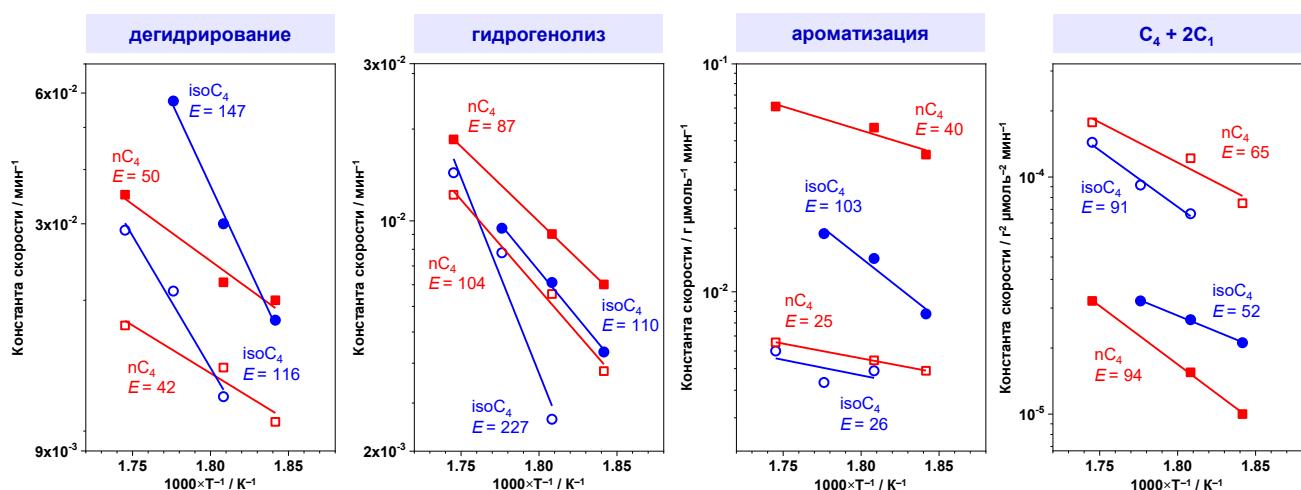


Рисунок 86 – Сравнение кинетических параметров для реакций дегидрирования, гидрогенолиза, ароматизации, совместного превращения с метаном для бутана (■, □) и изобутана (●, ○) на цеолите $Zn^{2+}/H\text{-BEA}$ (■, ●) или $ZnO/H\text{-BEA}$ (□, ○); энергии активации E приводятся в кДж/моль

$\text{ZnO}/\text{H-BEA}$ осуществляются с одинаковыми константами скорости и энергиями активации. Другими словами, эффект присутствия частиц ZnO в катализаторе на превращение бутена и изобутена одинаковый. Возможно, это связано с участием БКЦ в данных реакциях. Для цеолита $\text{Zn}^{2+}/\text{H-BEA}$ показано, что реакции с участием бутена идут с большей константой скорости, но меньшей энергией активации по сравнению с изобутеном, что соответствует большему выходу БТК при конверсии бутана на катализаторе $\text{Zn}/\text{H-ZSM-5}$ [707]. Ионы Zn^{2+} , в отличие от частиц ZnO , оказывают разное влияние на реакцию ароматизации двух алканов. Это связано с отличающейся стабильностью π -комплексов бутена и изобутена с центрами Zn^{2+} и/или эффектом ограниченного объема поры, который существенен в случае олигомеризации изобутена.

Стадия совместного превращения бутанов и метана заслуживает отдельного рассмотрения. Константа скорости данной реакции выше для бутана и изобутана в случае цеолита $\text{ZnO}/\text{H-BEA}$ по сравнению с $\text{Zn}^{2+}/\text{H-BEA}$. Реакция бутана с метаном имеет большую константу скорости и меньшую энергию активации на $\text{ZnO}/\text{H-BEA}$ по сравнению с изобутаном. Для образца $\text{Zn}^{2+}/\text{H-BEA}$ наблюдается противоположное: изобутан легче вступает в реакцию с метаном. Получается, что, с одной стороны, благодаря такой реакции метан вовлекается в превращение, но, с другой стороны, в результате образуется пропан, который также как и метан является нежелательным продуктом. Полученные данные показывают, что для образца $\text{ZnO}/\text{H-BEA}$ следует ожидать большего выхода пропана при превращении бутана, а наименьший выход малых алканов будет в случае превращения бутана на катализаторе $\text{Zn}^{2+}/\text{H-BEA}$.

В итоге, имеющиеся экспериментальные результаты позволяют предсказать каталитические свойства цеолитов, модифицированных разными цинксодержащими частицами, в отношении ароматизации бутана и изобутана. Реакции дегидрирования и олигомеризации/ароматизации бутанов протекают с большей скоростью на цеолите, содержащем ионы Zn^{2+} . Скорость реакции гидрогенолиза бутанов одинакова в случае присутствия ионов Zn^{2+} и оксо-кластеров ZnO . Исключением является превращение изобутана на ZnO -модифицированном цеолите, так как для $\text{ZnO}/\text{H-BEA}$ получили наибольшее значение энергии активации для реакции гидрогенолиза. Можно предположить, что для этого случая снижение температуры превращения приведет к заметному уменьшению выхода малых алканов. Можно заключить, что введение в цеолит ионов Zn^{2+} должно приводить к сравнительно большей эффективности цеолитного катализатора в реакции ароматизации бутанов, особенно н-бутана.

4.1.3 Совместное превращение метана и C_3-C_4 алканов

Данные о кинетике превращения C_3-C_4 алканов на цеолитах $\text{Zn}^{2+}/\text{H-BEA}$ и $\text{ZnO}/\text{H-BEA}$ позволяют предположить наличие реакционного пути, обеспечивающего превращение метана в

неокислительных условиях в присутствии более высокомолекулярных алканов. Для подтверждения сделанного предположения провели дополнительный эксперимент: на цеолит $Zn^{2+}/H\text{-BEA}$ адсорбировали смесь метана и бутана, причём для одного образца использовали обогащённый углеродом-13 метан- ^{13}C и необогащённый бутан, а для второго образца – метан и бутан с естественным содержанием атомов ^{13}C . Образцы изучили методом ^{13}C ЯМР (КП) ВМУ, записав спектры образцов до превращения и после реакции при температуре 523 К в течение 500 мин. Рисунок 87 показывает полученные результаты. В спектре ^{13}C ЯМР ВМУ первого образца до прогрева наблюдается интенсивный сигнал на $-7,9$ м. д. от метана- ^{13}C и два сравнительно слабых сигнала на $13,5$ ($-\text{CH}_3$) и $27,1$ ($-\text{CH}_2-$) м. д. от бутана. В спектре ^{13}C ЯМР ВМУ второго образца, используемого для сравнения, видно три малых по интенсивности сигнала с такими же химическими сдвигами. В спектрах ^{13}C ЯМР КП/ВМУ наблюдаются те же сигналы, но относительно небольшой интенсивности, в частности для метана- ^{13}C , что связано с особенностью действия методики кросс-поляризации на слабо адсорбированные молекулы.

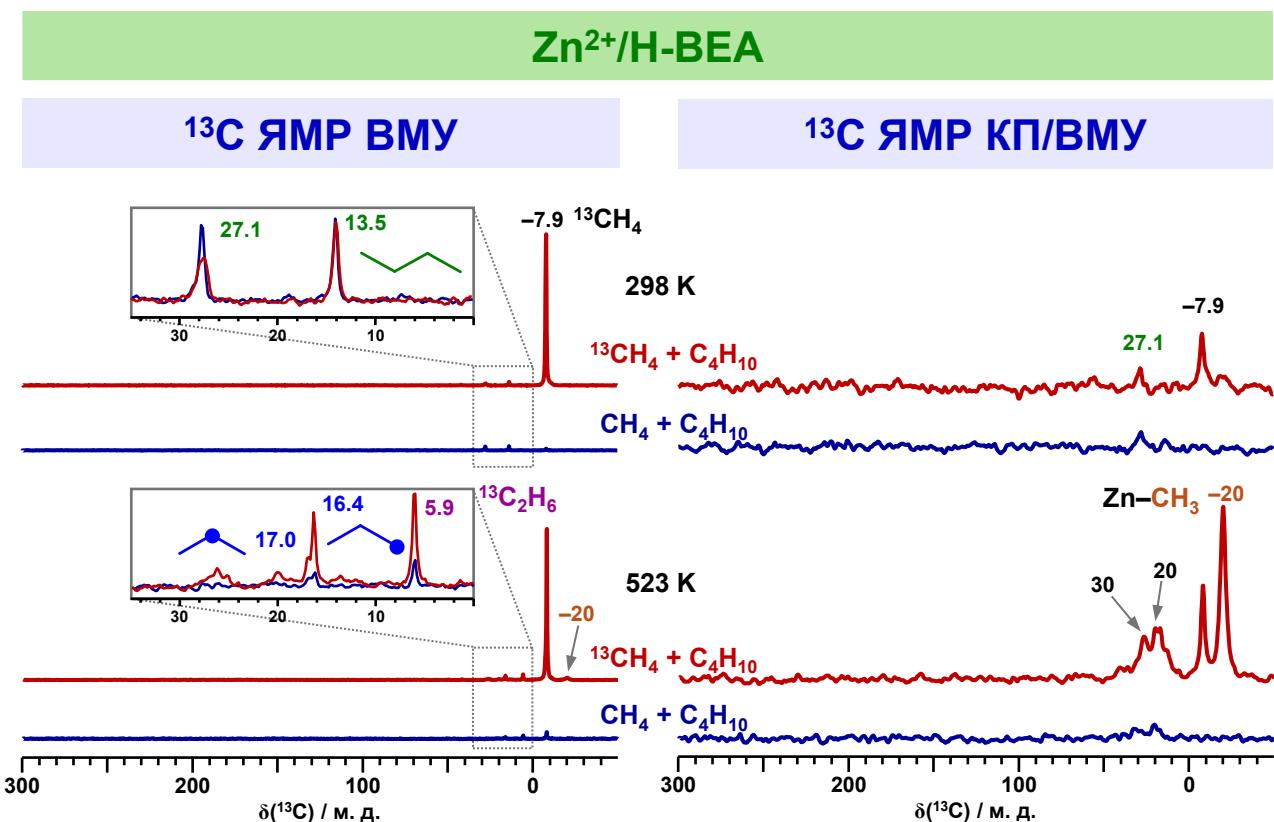


Рисунок 87 – Спектры ЯМР ВМУ (слева) и КП/ВМУ (справа) на ядрах ^{13}C метана и бутана, адсорбированных совместно на цеолит $Zn^{2+}/H\text{-BEA}$; в качестве реагентов использовали обогащённый изотопом углерод-13 метан- ^{13}C и необогащённый бутан или метан и бутан с естественным содержанием углерода-13; спектры записаны до прогрева образцов (298 К) и после прогрева при температуре 523 К в течение 500 мин

Сравнение спектров образцов после прогрева при температуре 523 К показывает, что продукты превращения метана- ^{13}C и бутана обогащены атомами ^{13}C , причём как алканы, пропан (16,4 и 17,0 м. д.) и этан (5,9 м. д.), так и олигомерные алкены (20–30 м. д.). Это напрямую свидетельствует о том, что метан вовлекается в превращение с бутаном с образованием малых алканов, которые далее дегидрируются в алкены. Примечательно, что в качестве поверхностных интермедиатов наблюдаются только частицы цинк-метила (-20 м. д.). Можно предположить, что данное наблюдение является ключом к пониманию механизма совместного превращения.

Расчёт константы равновесия для реакции 11 из Схемы 2 при 523 К даёт величину $5,8 \times 10^{-8}$ ($\Delta_f G = 72,8$ кДж/моль), что соответствует образованию 1,7 моль/г пропана в условиях проводимого эксперимента. Концентрация пропана, определённая из спектров ^{13}C ЯМР ВМУ (Рисунок 87), составляет 2,5 моль/г для случая превращения метан- ^{13}C /бутана и 0,8 моль/г для смеси метан/бутан. Разница этих величин (1,7 моль/г) даёт количество атомов ^{13}C попавших в пропан из метана в ходе совместного превращения с бутаном, что полностью соответствует равновесной концентрации пропана по реакции 11. Таким образом, полученные результаты доказывают, качественно и количественно, осуществление совместного превращения метана с более высокомолекулярными алканами на Zn-содержащих цеолитах в неокислительных условиях.

Механизм совместного превращения метана с алканами на Zn- и Ga-модифицированных цеолитах изучался в работах коллег и при участии автора диссертации [154, 155, 334]. Установлено, что такая реакция осуществляется поверхностными метокси-частицами, которые образуются из метана и метилируют ароматические продукты превращения алканов. Представленные в разделе 3.2.1 результаты показывают, что для образования метокси-частиц из метана требуется присутствие кислорода (окислительные условия). Результаты, обсуждаемые в разделах 4.1.2 и 4.1.3, демонстрируют, что совместное превращение возможно и в

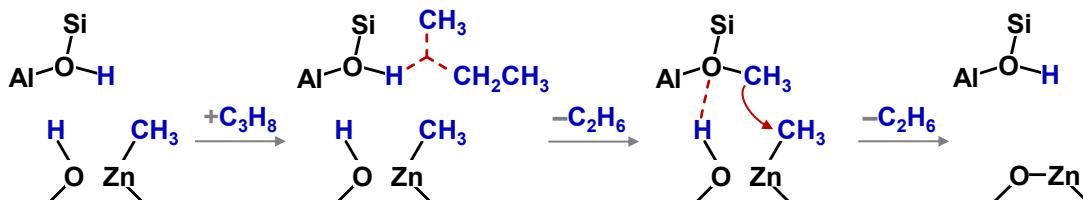


Рисунок 88 – Совместное превращение метана и пропана на цинксодержащих цеолитах бета, модифицированных ионами Zn^{2+} или оксо-кластерами ZnO ; парные льюисовские центры цинк-кислород, $\text{Zn}^{2+}\cdots\text{O}^-$ в составе ионного центра Zn^{2+} или $\text{Zn}^{2+}-\text{O}^{2-}$ в частице ZnO , представлены в общем виде как $-\text{O}-\text{Zn}-$

неокислительных условиях и приводит к другим продуктам. Логично предположить, что механизмы превращения метана в окислительных и неокислительных условиях отличаются.

Можно предположить, что ключевую роль в реакции совместного превращения в неокислительных условиях играют поверхностные частицы цинк-метила, которые образуются либо из метана напрямую (Рисунок 45), либо в ходе гидрогенолиза C₃–C₄ алканов (Рисунок 76б). Отметим, что метан не активируется на цеолите ZnO/H-BEA и не образует частиц цинк-метила (разделе 3.2.2). По этой причине эксперимент, аналогичный описанному выше, но проведенный для образца ZnO/H-BEA, не показал вовлечение метана в превращение с пропаном. Этот отрицательный результат, тем не менее, подтверждает наше предположение о роли частиц цинк-метила, как единственного поверхностного интермедиата, образование которого возможно из метана в неокислительных условиях. По-видимому, в случае цеолита ZnO/H-BEA цинк-метил образуется в ходе гидрогенолиза C₃–C₄ алканов, при этом является в данном случае нестабильным и, потому, быстро реагирует далее. Рисунок 88 показывает возможный механизм такого превращения, включающий участие цинк-метила, который фактически представляет собой диссоциативно адсорбированную молекулу метана, и молекулы пропана. Активация связи C–C в пропане может проходить на БКЦ и приводить к образованию этана и метокси-частицы, которая быстро рекомбинирует с цинк-метилом. Отметим, что механизм совместного превращения метана с более высокомолекулярными алканами в неокислительных условиях требует дальнейших исследований, в частности с использованием методов квантовой химии. Это особенно важно для случая бутана и изобутана, поскольку, как показывает моделирование экспериментальной кинетики, стехиометрия реакции совместного превращения отличается от пропана, а значит, отличается и механизм.

4.2 In-содержащие цеолиты бета и ZSM-5

Согласно имеющимся данным [96], In-модифицированные цеолиты обладают наибольшей активностью и селективностью для конверсии лёгких алканов в БТЭК, если сравнивать с цеолитами, содержащими другие металлы. Однако в отличие от, например, Zn- и Ga-содержащих цеолитов каталитические свойства In-содержащих цеолитов применительно к превращению алканов ряда C₂–C₆ изучались в относительно небольшом количестве работ [94, 96–98, 113, 114, 297], среди которых нет исследований, посвященных механизмам превращения алканов. Показано [94], что введение индия в цеолит ZSM-5 приводит к увеличению скорости реакции дегидрирования пропана в пропилен по отношению к крекингу алканов, что увеличивает селективность по алкену и БТК. В то же время наблюдается быстрая дезактивация катализатора вследствие восстановления катионных или оксидоподобных частиц индия [94, 98]. Аналогичные

результаты получены для превращения пентана и гексана на In-ZSM-5 [97] и этана на In-модифицированных цеолитах ZSM-5, бета, MOR (морденит) и СНА (шабазит) [113, 114]. В работах [94, 96-98, 113, 114, 297] использовали разные методы введения индия в цеолиты: ионный обмен и пропитка по влагоёмкости с раствором $\text{In}(\text{NO}_3)_3$, механическое смешение с In_2O_3 или InCl_3 , твердофазный обмен с In_2O_3 в окислительной или восстановительной атмосфере. Указанные методы приводят к разным состояниям индия в цеолите и, как следствие, к разным каталитическим свойствам получаемого In-модифицированного цеолита. Показано [96, 297], что цеолит, приготовленный путём механического смешения и содержащий частицы In_2O_3 , обладает сравнительно высокими селективностью по БТК и выходом алкена. Авторами предположено, что активными являются центры In^{3+} , которые увеличивают дегидрирующую способность катализатора. Однако в работах [97, 98] обнаружено, что восстановительная обработка смеси цеолита и оксида индия(III) приводит к увеличению селективности по БТК и выхода алкена. Соответственно, было предположено, что частицы In_2O также способны эффективно дегидрировать алкан. В исследованиях [242, 243, 298-302] обнаружено, что основным состоянием индия в цеолитах, полученных смешением с In_2O_3 с последующей восстановительной обработкой, являются ионы In^+ . Также показано [243, 298, 299], что катионы индия(I) легко окисляются кислородом в оксо-ионы InO^+ . Кроме того, в случае наличия парных катионаобменных центров $\text{Si}-\text{O}^--\text{Al}$, например, в цеолите СНА, возможно образование частиц $[\text{In}_2(\mu-\text{O})_2]^{2+}$ [739]. Как описано в разделе 3.4.1 центры In^+ и InO^+ отличаются по своей способности активировать метан, кроме того, установлено, что центры InO^+ могут выступать в роли окислителя углеводородных частиц.

Таким образом, имеются следующие вопросы, на которые нет ответов: каков механизм активации и превращения лёгких алканов на In-модифицированных цеолитах и какова природа активных индиевых центров. Для поиска соответствующих ответов в рамках данной диссертационной работы была поставлена задача изучить механизмы превращения пропана, бутана и изобутана на цеолитах ZSM-5 и бета, содержащих центры In^+ или InO^+ . Объектами исследования являлись образцы $\text{In}^+/\text{H-BEA}$ и $\text{InO}^+/\text{H-BEA}$ (серия BEA-3, раздел 1.2.4) и $\text{InO}^+/\text{H-ZSM-5}$ (серия MFI-4, раздел 1.2.4). Превращение алканов изучали с помощью методов ^{13}C ЯМР КП/ВМУ, ИКС и DFT. Полученные результаты опубликованы в работах [202-204]. Данные по превращению C_2-C_4 алканов на In-модифицированных цеолитах представлены в Главе 5.

4.2.1 Свойства центров In^+ , InO^+ и оксо-кластеров $[\text{In}_2(\mu-\text{O})_2]^{2+}$

Как уже отмечалось, в In-модифицированных цеолитах возможно присутствие частиц типа In^+ , InO^+ и $[\text{In}_2(\mu-\text{O})_2]^{2+}$. Необходимо изучить свойства указанных частиц применительно к

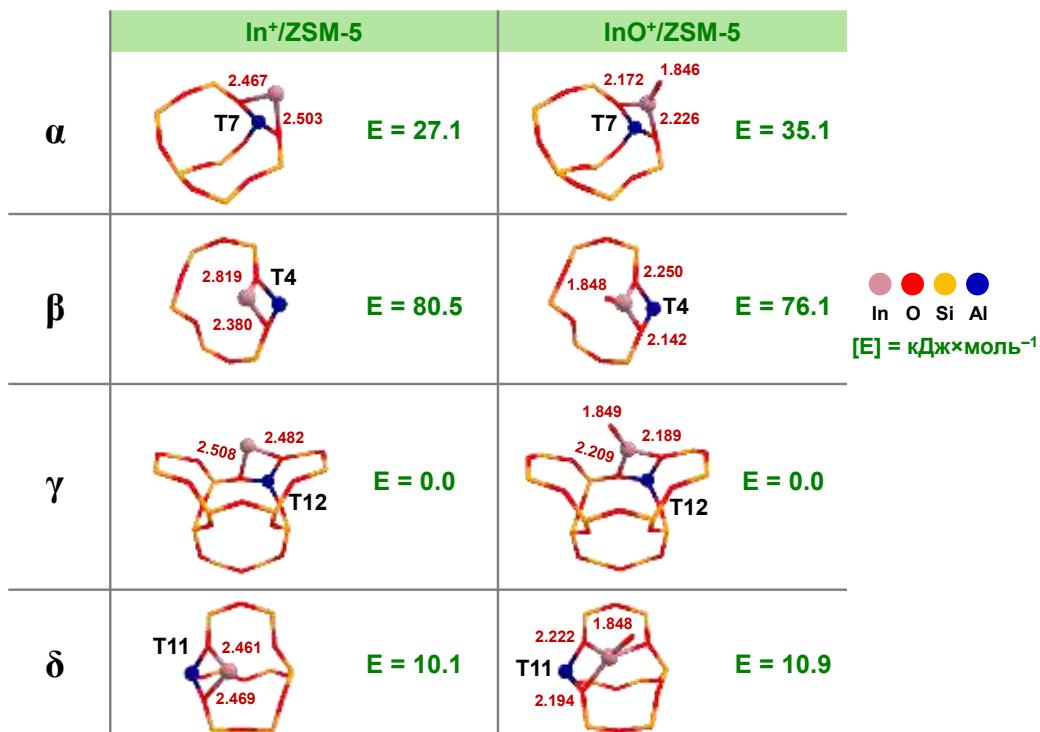


Рисунок 89 – Строение и локальное окружение ионов In^+ и InO^+ , стабилизированных в α -, β -, γ -, δ -центрах цеолита ZSM-5 (оптимизированные геометрии); для каждой из структур указаны Т-позиции, занятые атомами Al, относительные электронные энергии E для исследуемых структур (кДж/моль), ближайшие расстояния In–O (\AA)

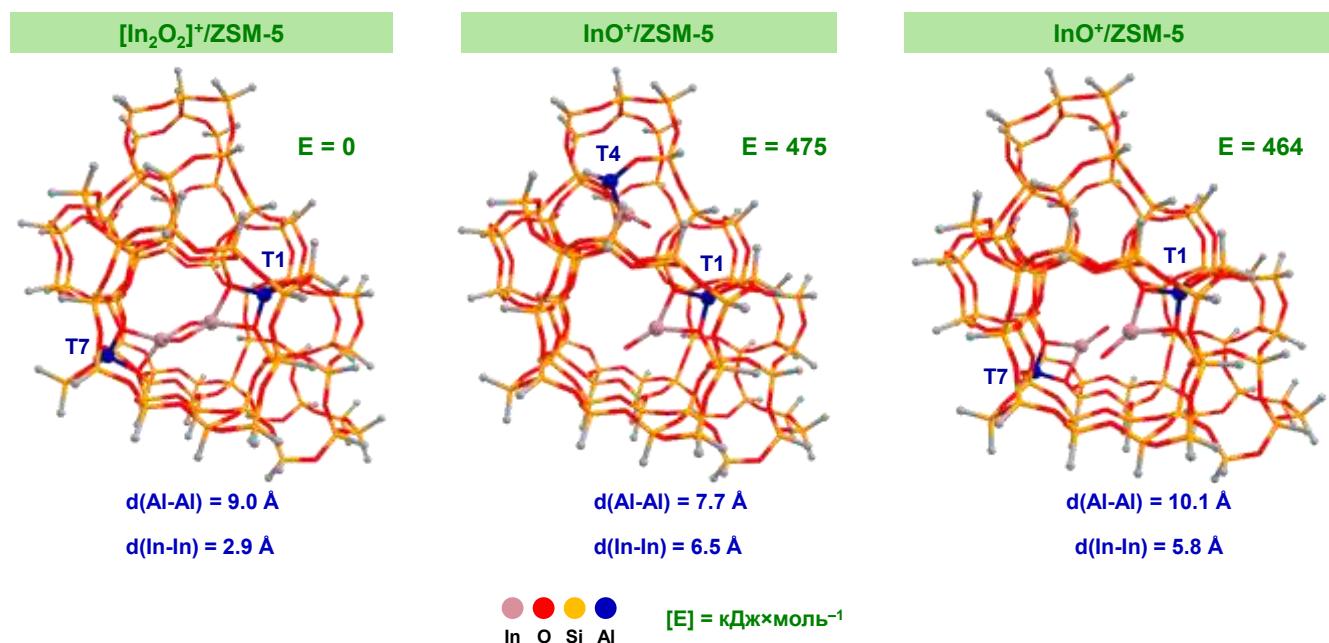


Рисунок 90 – Строение и локальное окружение оксо-ионов InO^+ и оксо-кластеров $[\text{In}_2(\mu-\text{O})_2]^{2+}$ стабилизированных в цеолите ZSM-5 (оптимизированные геометрии); для каждой из структур указаны Т-позиции, занятые атомами Al, относительные электронные энергии E для исследуемых структур (кДж/моль), расстояния In–In и Al–Al (\AA)

превращению C₃–C₄ алканов. Используя метод DFT (PBEh-3c), сравнили стабильность индийсодержащих катионных частиц в цеолите ZSM-5 с разной локализацией, т. е. в центрах типа α , β , γ и δ (Рисунок 29). Рисунок 89 показывает возможное строение ионов In⁺ и оксо-ионов InO⁺. Видно, что стабильность таких частиц изменяется в ряду $\beta < \alpha < \delta < \gamma$. Катионы индий(I) и индия(III) наиболее стабильны, если располагаются в γ -центре каркаса цеолита ZSM-5. Стабилизация оксо-кластеров [In₂(μ -O)₂]²⁺ в структуре цеолита ZSM-5 также возможна (Рисунок 90), однако для этого требуется специфическое расположение двух атомов Al, которое обеспечит благоприятное геометрическое окружение для формирования подобной структуры. Тем не менее, если такой оксо-кластер образуется, он является существенно более стабильным по сравнению с

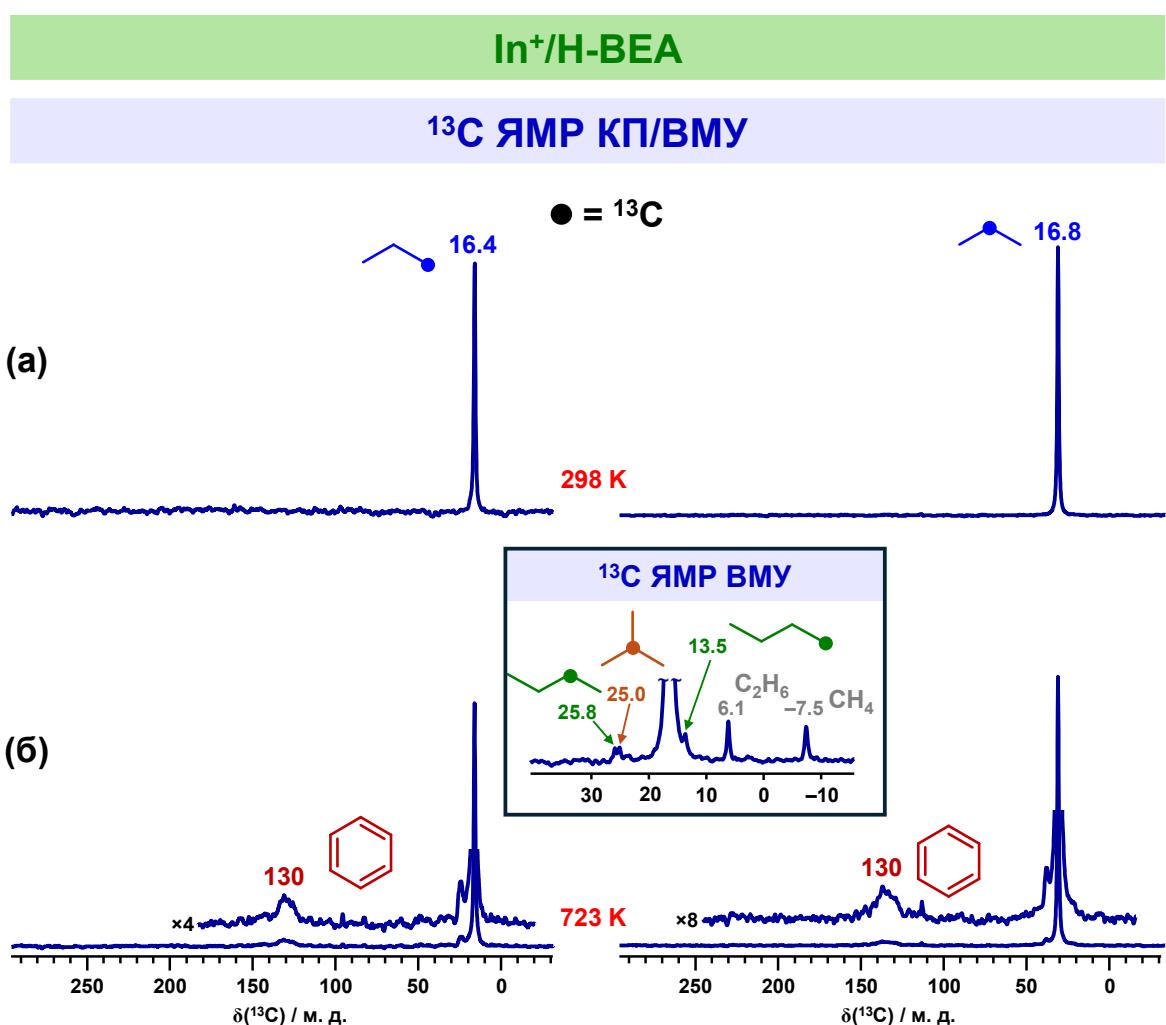


Рисунок 91 – Спектры ЯМР КП/ВМУ на ядрах ^{13}C пропана, адсорбированного на цеолит In⁺/H-BEA, при 298 К (а) и после прогрева при 723 К в течение 2 ч (б); в качестве реагентов использовали ($1-^{13}\text{C}$)пропан (слева) и ($2-^{13}\text{C}$)пропан (справа), содержащие селективную метку углерода-13 в метильной или метиленовой группе, соответственно; во вставке – спектр ^{13}C ЯМР ВМУ при 723 К, который выглядит одинаково для двух случаев

центрами InO^+ – разница электронных энергий составляет почти 500 кДж/моль. Такой результат позволяет предположить, что центрами активации лёгких алканов должны быть менее стабильные, а значит, более реакционноспособные ионы In^+ и оксо-ионы InO^+ .

В разделе 3.4.1 показано, что ионы In^+ в цеолите ZSM-5 не активируют метан, поэтому уместным будет предположить, что такие центры не способны превращать и $\text{C}_3\text{--C}_4$ алканы. Для проверки этого предположения использовали пропан, адсорбированный на цеолит $\text{In}^+/\text{H-BEA}$, и метод ^{13}C ЯМР (КП) ВМУ. Рисунок 91 демонстрирует полученные спектры. Превращение пропана наблюдается только при температуре ≥ 723 К, причём продуктами являются ароматические углеводороды (130 м. д.) и $\text{C}_1\text{--C}_4$ алканы, что говорит об активации реагентов по карбоний-ионному механизму [34, 35] с участием БКЦ цеолита (Рисунок 1). Другими словами, ионы In^+ не активны для превращения не только метана, но и других лёгких алканов.

Интересно сравнить свойства оксо-ионов InO^+ и оксо-кластеров $[\text{In}_2(\mu\text{-O})_2]^{2+}$, вторые фактически являются димером первых, но при этом более стабильны. В качестве модельного

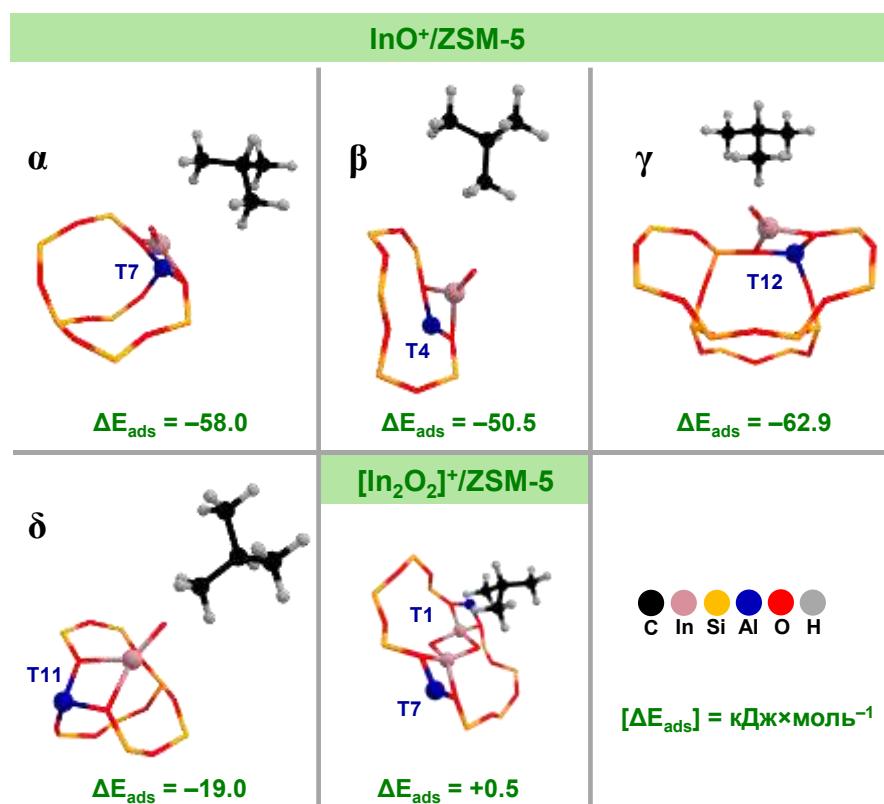


Рисунок 92 – Оптимизированные структуры адсорбционных комплексов изобутана на оксо-ионах InO^+ , стабилизированных в α -, β -, γ -, δ -центрах цеолита ZSM-5, и на оксо-кластерах $[\text{In}_2(\mu\text{-O})_2]^{2+}$; для каждой из структур указаны Т-позиции, занятые атомами Al, и электронные энергии адсорбции ΔE_{ads} (кДж/моль)

зонда выбрали изобутан и изучили его адсорбцию методом DFT (PBEh-3c) на разных индийсодержащих центрах в цеолите ZSM-5. Рисунок 92 показывает, что энергия адсорбции изобутана зависит от локализации оксо-иона InO^+ в структуре каналов цеолита, на центрах α , β , γ или δ , и варьируется в диапазоне от $-19,0$ до $-62,9$ кДж/моль. Самыми выгодными с точки зрения уменьшения энергии системы являются центры адсорбции типа α и γ . Отметим, что корреляции между относительной стабильностью центра InO^+ и энергией адсорбции изобутена не прослеживается. Для оксо-кластеров $[\text{In}_2(\mu\text{-O})_2]^{2+}$ энергия адсорбции алкана составляет $+0,5$ кДж/моль, что говорит о невыгодности такого взаимодействия. Это, по всей видимости, является результатом строения индийсодержащей частицы: мостиковые атомы кислорода $\text{In}-\text{O}-\text{In}$ направлены перпендикулярно плоскости 10-членных колец, образующих прямой канал цеолита ZSM-5 (Рисунок 90). Такая конфигурация ограничивает доступ молекулы изобутана к индивидуальному центру и делает их взаимодействие невозможным. Принимая изложенные результаты во внимание, можно исключить центры $[\text{In}_2(\mu\text{-O})_2]^{2+}$ из дальнейшего рассмотрения. Таким образом, полученные данные указывают на то, что активными центрами в In-модифицированных цеолитах являются оксо-ионы InO^+ .

4.2.2 Превращение С₃–С₄ алканов: ароматизация и окисление

Пропан

Рисунок 93 показывает спектры ^{13}C ЯМР КП/ВМУ для превращения пропана на цеолите $\text{InO}^+/\text{H-BEA}$ при температурах 298–573 К. В качестве реагентов использовали ($1-^{13}\text{C}$)пропан ($\text{H}_3^{13}\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$) и ($2-^{13}\text{C}$)пропан ($\text{H}_3\text{C}-^{13}\text{CH}_2-\text{CH}_3$), селективно обогащённые изотопом углерода-13 по одному положению, С-1 или С-2. Исходный алкан даёт сигналы на 16,9 ($-\text{CH}_3$) и 17,6 ($-\text{CH}_2-$) м. д., которые сдвигаются в ходе реакции при ≥ 473 К на 16,2 и 16,8 м. д., соответственно. При температуре 423 К наблюдаются три сигнала на 19,1, 20,2 и 25 м. д., которые по химическим сдвигам аналогичны различным метал-пропильным частицам в растворах [582, 727, 728, 740, 741] или на поверхности цеолитов [134, 136, 137, 392]. Наблюдаемые сигналы можно отнести к группам $-\text{CH}_3$ (19,1 м. д.), $-\text{CH}_2-$ (20,2 м. д.) и $\text{In}-\text{CH}_2-$ (25 м. д.) н-пропилиндия. В диапазоне 423–523 К обнаруживается другая группа сигналов на 18,9, 118 и 128 м. д., которые принадлежат группам $-\text{CH}_3$, $=\text{CH}_2$ и $-\text{CH}=$ пропилена, соответственно [56, 193, 582]. При повышении температуры до 523–573 К в спектрах появляются сигналы на 10–40 и 144 м. д. от олигомерных алкенов [56, 79, 681, 742], а также на 19,4 ($-\text{CH}_3$) и 130–140 ($-\text{C}_6\text{H}_5$) м. д. от ароматических углеводородов: бензола и толуола [582, 599]. Отдельно следует отметить группу сигналов с характерными химическими сдвигами на 186, 31,1 и 9,1 м. д., первый из которых типичен для карбоксильных групп в составе карбоновых кислот или, в случае цеолитов,

поверхностных карбоксилат-ионов [582, 743-745]. Сигналы на 31,1 и 9,1 м. д. относятся к метильным и метиленовым группам таких соединений.

Для подтверждения приведённых отнесений провели анализ продуктов превращения пропана на цеолите $\text{InO}^+/\text{H-BEA}$ при температуре 523 К методом ГХ-МС. Отметим, что для этого цеолит с адсорбированными продуктами превращения растворяли в 10 % водном растворе NaOH (10-кратный избыток, автоклав, 453 К, в течение 28 ч). Таблица 11 показывает результат такого эксперимента. Видно, что простейшие ароматические соединения и $\text{C}_2\text{--C}_4$ карбоновые кислоты,

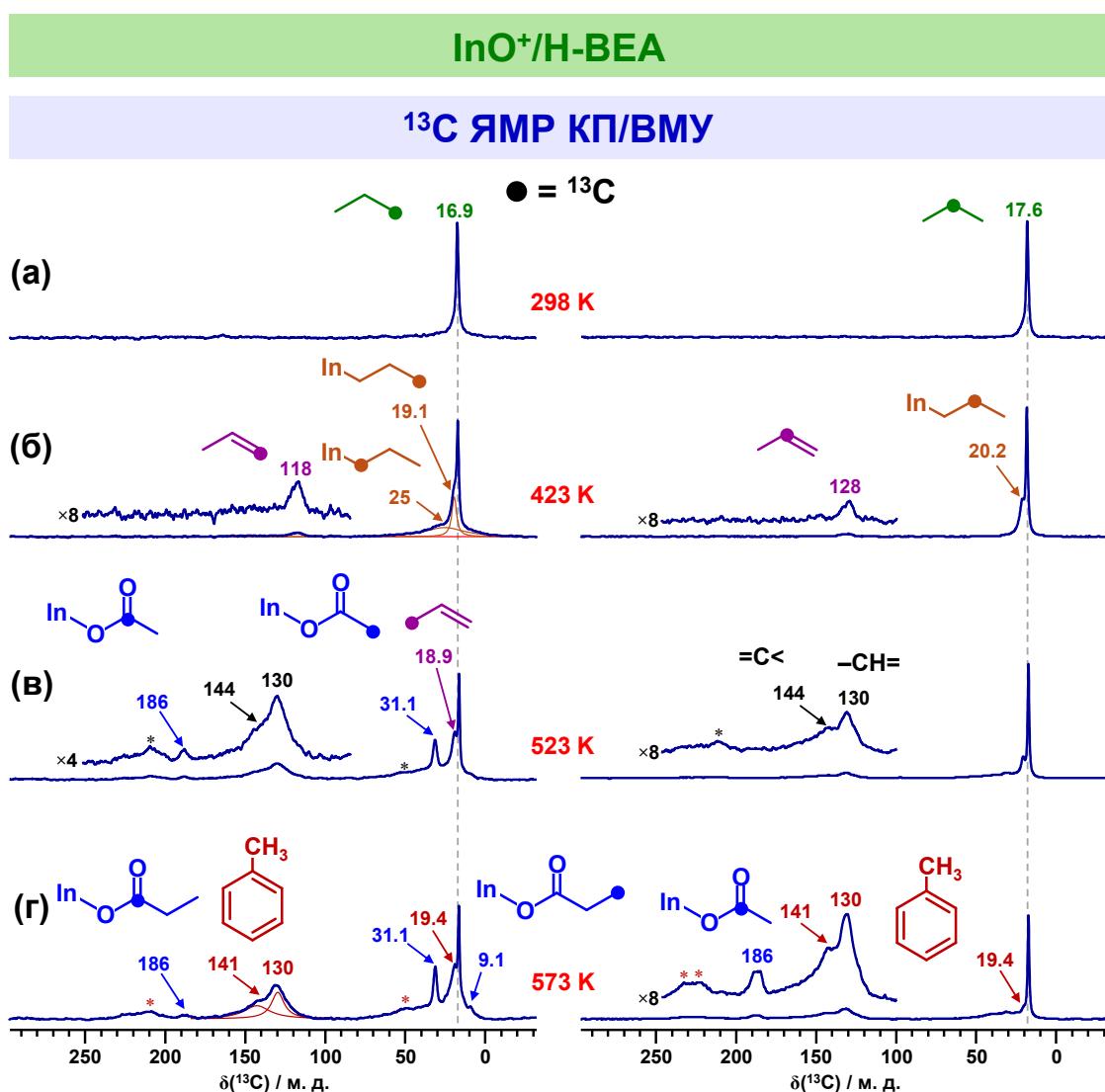


Рисунок 93 – Спектры ЯМР КП/ВМУ на ядрах ^{13}C пропана, адсорбированного на цеолит $\text{InO}^+/\text{H-BEA}$, при 298 К (а) и после прогрева при температурах 423 К (б), 523 К (в), 573 К (г) в течение 20 мин; реагенты – $(1-^{13}\text{C})$ пропан (слева) и $(2-^{13}\text{C})$ пропан (справа), содержащие селективную метку углерода-13 в метильной или метиленовой группе, соответственно; боковые полосы вращения обозначены символом *

действительно, являются основными продуктами (> 95 %), причём преобладают толуол и уксусная кислота. Обнаружение среди продуктов C₂₊ карбоновых кислот, C₄ альдегида (бутаналь) и C₈ спирта (октанол) говорит о том, что процесс окисления является сложным и, по-видимому, включает стадии диссоциации молекул пропана на центрах InO⁺ и рекомбинации образующихся углеводородных фрагментов.

Свойства цеолита InO⁺/H-BEA разительно отличаются от свойств цеолита In⁺/H-BEA (Рисунок 91). Можно заключить, что оксо-ионы InO⁺ способны эффективно активировать молекулы пропана уже при температуре 423 К с образованием поверхностного интермедиата, индий-пропила, и первого продукта – пропилена. При повышении температуры наблюдается параллельное образование олигомерных алканов и далее ароматических углеводородов, а также карбоновых кислот (поверхностных карбоксилат-ионов). Другими словами, центры InO⁺ обладают способностью дегидрировать и окислять углеводороды. Полученные в данной диссертационной работе результаты являются единственным имеющимся доказательством окисления лёгких алканов в карбоновые кислоты на In-содержащих цеолитах, за исключением окисления метана в ацетальдегид на InO⁺/H-ZSM-5 (раздел 3.4.1) [201] и муравьиную кислоту на InO⁺/CHA [739].

Можно также отметить, что в ходе превращения пропана на цеолите InO⁺/H-BEA не наблюдалось образование малых алканов: метана и этана. Это достаточно необычное поведение металлоконтролируемых цеолитов, которые показывают, как правило, определённый выход

Таблица 11 – Анализ продуктов превращения пропана на цеолите InO⁺/H-BEA при температуре 523 К методом ГХ-МС

Соединение	Относительное количество / %
Толуол	36,0
Бензол	2,2
Бутаналь	0,8
Уксусная кислота	32,8
Пропановая кислота	16,5
Изобутановая кислота	1,4
Бутановая кислота	8,7
2,7-Диметилоктанол-1	1,6

метана [19, 95]. Принимая это во внимание, предположим, что цеолиты, модифицированные оксо-ионами InO^+ , способны осуществлять дегидрирование, ароматизацию и частичное окисление алканов с высокой селективностью.

Бутан

Рисунок 94 показывает спектры ^{13}C ЯМР (КП) ВМУ для превращения бутана на цеолите $\text{InO}^+/\text{H-ZSM-5}$ при температурах 296–673 К. В качестве реагента использовали ($1-^{13}\text{C}$)бутан ($\text{H}_3^{13}\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), селективно обогащённые изотопом углерода-13 по одному положению С-1. До начала реакции исходный бутан наблюдается по сигналам на 14,8 ($-\text{CH}_3$) и 27,1 ($-\text{CH}_2-$) м. д. Второй из сигналов накоплен на естественном содержании атомов ^{13}C в алкане [582]. При температурах 296–473 К в спектрах появляются дополнительные сигналы на 12, 19, 20–30, 121, 130 и 141 м. д., которые принадлежат метильным и метиленовым группам, а также фрагментам $-\text{CH}=\text{CH}-$ и $=\text{C}<$ в олигомерных алкенах. Это говорит о протекании реакций дегидрирования бутана в бутен и олигомеризации алкена, хотя в спектрах нельзя надёжно обнаружить сигналы от поверхностных интермедиатов, например индий-бутила и бутена. Дальнейшее превращение олигомерных алкенов при 523–673 К идёт по пути ароматизации с образованием БТК: наблюдаются сигналы на 131, 140 и 20 м. д. от атомов углерода в ароматическом кольце и метильных группах, соответственно [582]. В спектрах обнаруживаются также и другие специфические сигналы. Например, на 208 м. д. (473 К), что является типичным значением химического сдвига для фрагментов $>\text{C}=\text{O}$ в составе C_3-C_4 карбонильных соединений, альдегидов и кетонов [582]. Также видны сигналы на 9, 31, 39, и 186 м. д., которые можно отнести к метильным (9, 31 м. д.), метиленовым (39 м. д.) и карбоксильным (186 м. д.) группам C_2-C_4 карбоновых кислот или карбоксилат-ионов [582, 601, 743-746]. Сигнал на 161 м. д. указывает на образование карбонатов [601], а на 125 м. д. – CO_2 .

Превращение бутана изучили также с использованием метода ИК-Фурье спектроскопии. Рисунок 95 показывает ИК-спектры бутана на цеолите $\text{InO}^+/\text{H-ZSM-5}$, полученные в режиме на пропускание, а Таблица 12 суммирует отнесение наблюдаемых полос. Опишем имеющиеся данные. При температуре 296 К в спектре наблюдаются полосы поглощения, относящиеся к колебательным модам бутана, валентным и деформационным колебаниям связей С–Н в метильных и метиленовых группах с частотами 1379, 1464, 2869, 2936 и 2972 cm^{-1} [441, 747, 748]. Полосы, расположенные на 2909, 2834 и 2737 cm^{-1} (симметричные валентные колебания связей С–Н), говорят об образовании линейных металл-алкильных частиц, вероятно, н-бутилиндия [651, 749, 750], причём полоса $\nu_s(\text{CH}_2)$ на 2737 cm^{-1} является характеристической для фрагмента М– CH_2- (М – металл). Одновременно, в спектре видна широкая полоса от валентного колебания

InO⁺/H-ZSM-5

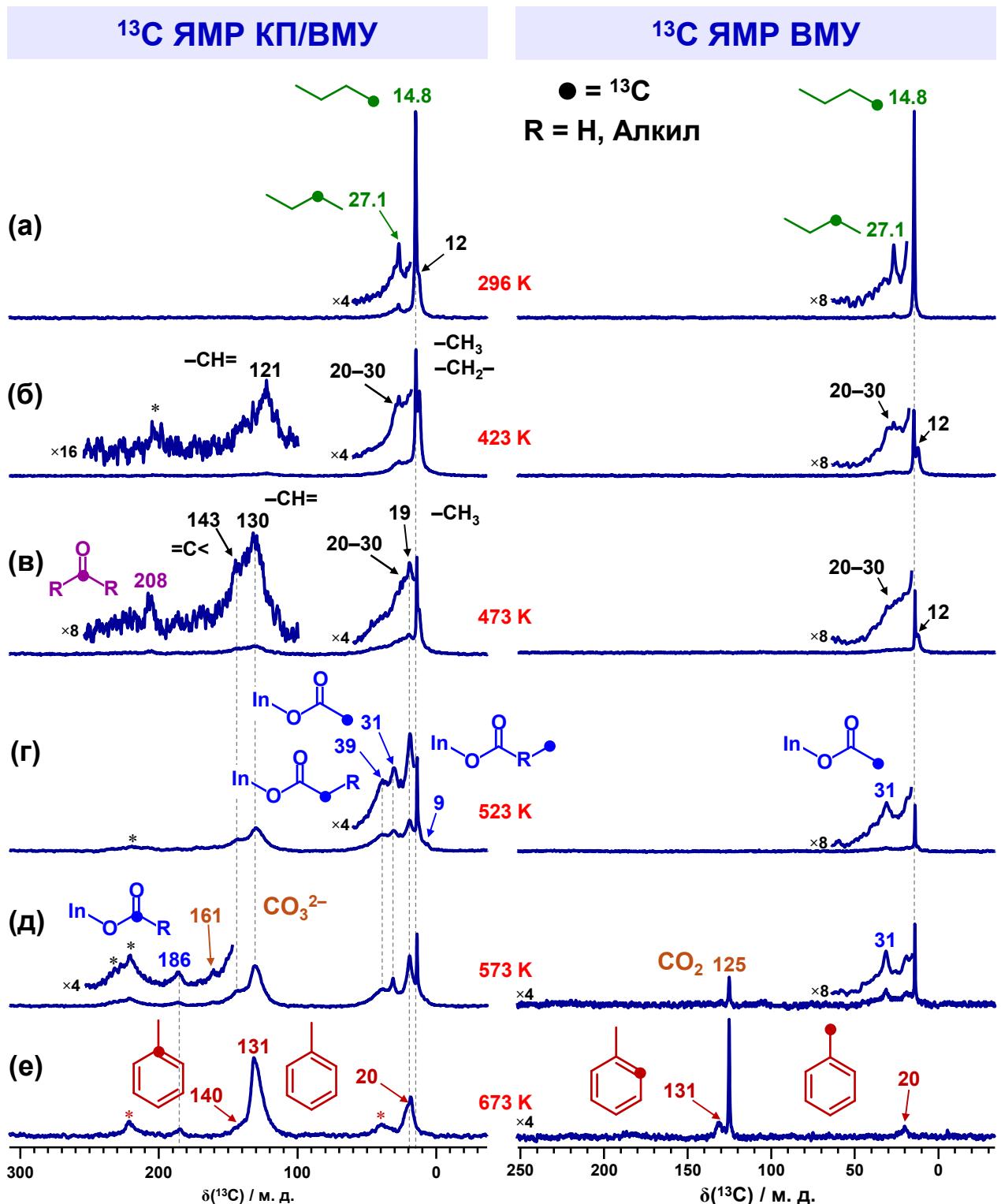


Рисунок 94 – Спектры ЯМР КП/ВМУ (слева) и ЯМР ВМУ (справа) на ядрах ¹³C бутана, адсорбированного на цеолит InO⁺/H-ZSM-5, при 296 К (а) и после прогрева при температурах 423 К (б), 473 К (в), 523 К (г), 573 К (д), 673 К (е) в течение 20 мин; реагент – (1-¹³C)бутан, содержащий селективную метку углерода-13 в метильной группе; боковые полосы вращения обозначены символом *

$\nu(\text{OH})$ на 3450 см^{-1} . Похожие полосы наблюдаются в спектрах наночастиц оксида индия [751, 752]. В связи с этим можно предположить образование групп In–OH в ходе превращения бутана. Кроме того, две малые полосы видны на 1617 и 1590 см^{-1} , которые можно отнести к моде $\nu(\text{C=C})$ для π -комплексов бутена с индиевыми центрами (ИК-спектр бутена на цеолите $\text{InO}^+/\text{H-ZSM-5}$

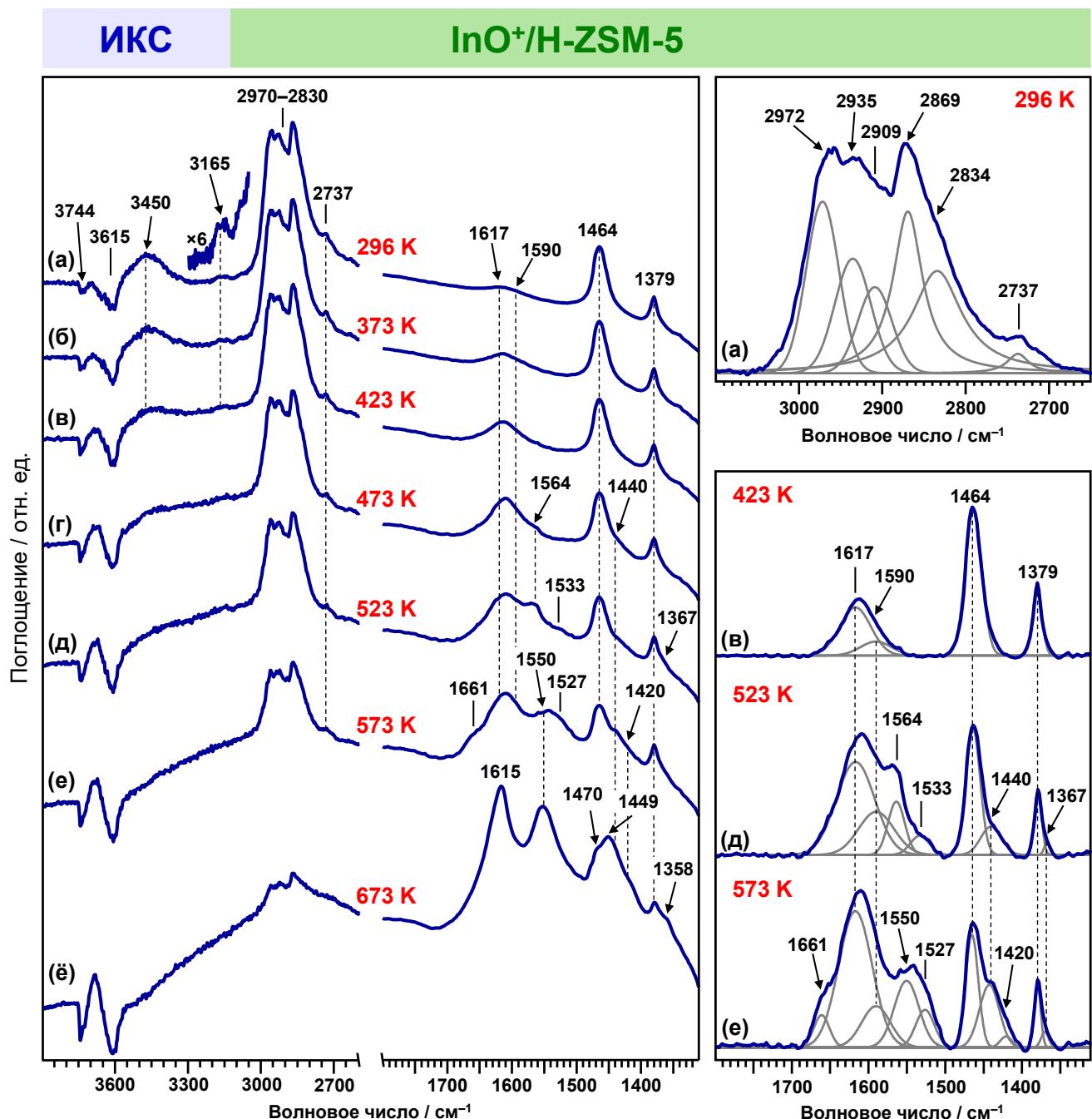


Рисунок 95 – ИК-Фурье спектры бутана, адсорбированного на цеолит $\text{InO}^+/\text{H-ZSM-5}$, при 296 К (а) и после прогрева при температурах 373 К (б), 423 К (в), 473 К (г), 523 К (д), 573 К (е), 673 К (ё) в течение 20 мин; представлены разностные спектры после вычитания спектра чистого цеолита из спектров цеолита с бутаном

Таблица 12 – Отнесение полос поглощения при определённых волновых числах ω (см^{-1}) в ИК-спектрах бутана на цеолите $\text{InO}^+/\text{H-ZSM-5}$

$\omega / \text{см}^{-1}$	Соединение	Группа	Мода	Ссылка
1379	Бутан	$-\text{CH}_3$	$\delta_s(\text{CH}_3)$	[441, 747, 748]
1464		$-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_3$	$\delta(\text{CH}_2),$ $\delta_a(\text{CH}_3)$	
2869		$-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_3$	$\nu_s(\text{CH}_2),$ $\nu_s(\text{CH}_3)$	
2935		$-\text{CH}_2-$	$\nu_a(\text{CH}_2)$	
2972		$-\text{CH}_3$	$\nu_a(\text{CH}_3)$	
2737	н-Бутилиндий	$-\text{CH}_2-(\alpha)$	$\nu_s(\text{CH}_2)$	[651, 749, 750]
2834		$-\text{CH}_3$	$\nu_s(\text{CH}_3)$	[749, 750]
2909		$-\text{CH}_2-(\beta, \gamma)$	$\nu_s(\text{CH}_2)$	
3165	Бутен-1	$=\text{CH}_2$	$\nu_a(\text{CH}_2)$	[533, 534]
1590, 1617	π -Комплекс бутена	$-\text{C}=\text{C}-$	$\nu(\text{C}=\text{C})$	[216, 534]
1564, 1550	Карбоксильные частицы	$-\text{COO}^-$	$\nu_a(\text{COO}^-)$	[753-755]
1470, 1440, 1420			$\nu_s(\text{COO}^-)$	
1367, 1358		$-\text{CH}_3$	$\delta_s(\text{CH}_3)$	
1449		$-\text{CH}_3$	$\delta_a(\text{CH}_3)$	
1533, 1527	Аллильные карбанионы	$[\text{C}-\text{C}=\text{C}]^-$	$\nu_a(\text{C}-\text{C}=\text{C}^-)$	[756, 757]
1661	Олигомерные алкены	$>\text{C}=\text{C}<$	$\nu(\text{C}=\text{C})$	[441]
1615	БТК	Атомы кольца	$\nu(\text{C}=\text{C})$	[441, 758, 759]
1449			$\delta(\text{CH})$	
1470		$-\text{CH}_3$	$\delta(\text{CH}_3)$	
3450	In-OH	$-\text{OH}$	$\nu(\text{OH})$	[751, 752]

представлен в разделе 5.6). Полоса на 3165 см^{-1} , возможно, свидетельствует о присутствии бутена-1, поскольку высокие частоты колебаний ($> 3000\text{ см}^{-1}$) характерны для ассиметричного валентного колебания связи C–H в терминальной группе $=\text{CH}_2$ [533, 534]. При $373\text{--}523\text{ К}$ интенсивность полос от бутена постепенно растёт, в то время как для полос от бутана, н-бутилиндия и групп In–OH – снижается.

Увеличение температуры превращения до $473\text{--}673\text{ К}$ приводит к появлению в спектрах полос на $1564, 1550$ и $1470, 1440, 1420\text{ см}^{-1}$, соответствующих валентным колебаниям $\nu_a(\text{COO}^-)$ и $\nu_s(\text{COO}^-)$, и на $1367, 1358$ и 1449 см^{-1} , относящихся к деформационным колебаниям $\delta_s(\text{CH}_3)$ и $\delta_a(\text{CH}_3)$, в карбонильных и карбоксильных частицах [753, 754]. При $523\text{--}573\text{ К}$ наблюдаются также полосы на 1533 и 1527 см^{-1} , типичные для ассиметричного валентного колебания фрагмента $[\text{C}-\text{C}=\text{C}]^-$ в составе карбанионных (аллильных) частиц [756, 757]. Следом за аллильными частицами в спектре, полученном при 573 К , появляется полоса $\nu(\text{C}=\text{C})$ от олигомерных алкенов на 1661 см^{-1} [441]. При 673 К видны полосы на 1615 ($\nu(\text{C}=\text{C})$), 1449 ($\delta(\text{CH})$) и 1470 ($\delta(\text{CH}_3)$) см^{-1} от метилзамещенных ароматических углеводородов (БТК).

Для надежной идентификации кислородсодержащих продуктов превращения бутана на цеолите $\text{InO}^+/\text{H-ZSM-5}$ при 573 К провели анализ методом ГХ-МС (условия описаны выше в разделе про пропан). Таблица 13 показывает полученный результат. Обнаружены $\text{C}_2\text{--}\text{C}_6$ карбоновые кислоты и небольшое количество толуола. Примечательно, что, как и в случае превращения пропана, уксусная кислота является основным продуктом реакции неполного окисления алкана. Данные метода ГХ-МС подтверждают интерпретацию наблюдаемых сигналов ^{13}C ЯМР и ИК-полос.

Таблица 13 – Анализ продуктов превращения бутана на цеолите $\text{InO}^+/\text{H-ZSM-5}$ при температуре 573 К методом ГХ-МС

Соединение	Относительное количество / %
Толуол	2,5
Уксусная кислота	65,6
Пропановая кислота	9,5
Бутановая кислота	14,0
Пентановая кислота	5,4
Гексановая кислота	3,0

Описанные результаты показывают, что, аналогично случаю пропана на цеолите $\text{InO}^+/\text{H-BEA}$, превращение бутана на цеолите $\text{InO}^+/\text{H-ZSM-5}$ происходит по двум параллельным путям: дегидрирование в бутен с последующей олигомеризацией алкена и образованием ароматических углеводородов (БТК) и окисление в $\text{C}_2\text{--C}_6$ поверхностные карбоксилатные частицы или карбоновые кислоты. Образование значимых количеств малых алканов для превращения бутана также не наблюдается. Характер превращения бутана на цеолите $\text{InO}^+/\text{H-ZSM-5}$ существенно отличается от случая немодифицированного H-ZSM-5, для которого наблюдается перенос метки ^{13}C в молекуле бутана, образование изобутана, пропана и конденсированных ароматических углеводородов [393]. В связи с этим можно заключить, что введение индия в цеолит проводит к изменению механизма превращения алканов, что подробно разбирается в разделе 4.2.3.

Изобутан

Рисунок 96 показывает спектры ^{13}C ЯМР КП/ВМУ для превращения изобутана на цеолите $\text{InO}^+/\text{H-ZSM-5}$ при температурах 296–673 К. В качестве реагентов использовали ($1\text{-}^{13}\text{C}$)изобутан ($\text{H}_3^{13}\text{C}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3$) и ($2\text{-}^{13}\text{C}$)изобутан ($\text{H}_3\text{C}-^{13}\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3$), селективно обогащённые изотопом углерода-13 по одному положению, С-1 или С-2. Исходный алкан имеет сигналы на 24,4 ($-\text{CH}_3$) и 24,2 ($>\text{C}(\text{H})-$) м. д. Также при температуре 296 К наблюдаются другие сигналы, которые принадлежат группам $=\text{CH}_2$ (115 м. д.) и $=\text{C}<$ (141 м. д.) изобутена [582] и группам $-\text{CH}_3$ (26,7 м. д.) и $>\text{C}(\text{H})-$ (27,8 м. д.) изобутилиндия [136]. Отметим, что сигнал от метильной группы изобутена не наблюдается, поскольку его химический сдвиг (около 24 м. д.) совпадает со сдвигом сигнала бутана. Сигнал от фрагмента $\text{In}-\text{CH}_2-$ в структуре частиц индий-изобутила также не наблюдается, по-видимому, из-за его относительно большой ширины [201, 392] и малой концентрации образующегося интермедиата.

При температуре 473 К интенсивность сигналов от изобутена увеличивается и появляются сигналы на 19, 131 и 141 м. д. от различных функциональных групп олигомерных алканов [582, 723]. Также обнаружаются слабые, но характеристические сигналы на 47, 155 и 230–250 м. д., которые говорят о появлении цикlopентенильных катионов [56, 69, 760]. Это наблюдение свидетельствует о протекании процесса сопряжённой полимеризации с участием БКЦ цеолита [54, 56, 59, 82-84]. Сигнал на 230–250 м. д. имеет большую ширину, что, вероятно, является результатом вклада нескольких сигналов, поэтому нельзя также исключить образование π -комплекса изобутена с центрами InO^+ или аллильных карбанионных частиц (см. раздел 5.6). Дальнейшее повышение температуры превращения (523–673 К) приводит к образованию ароматических углеводородов, БТК, которые характеризуются сигналами на 19, 131, 143 м. д. [582].

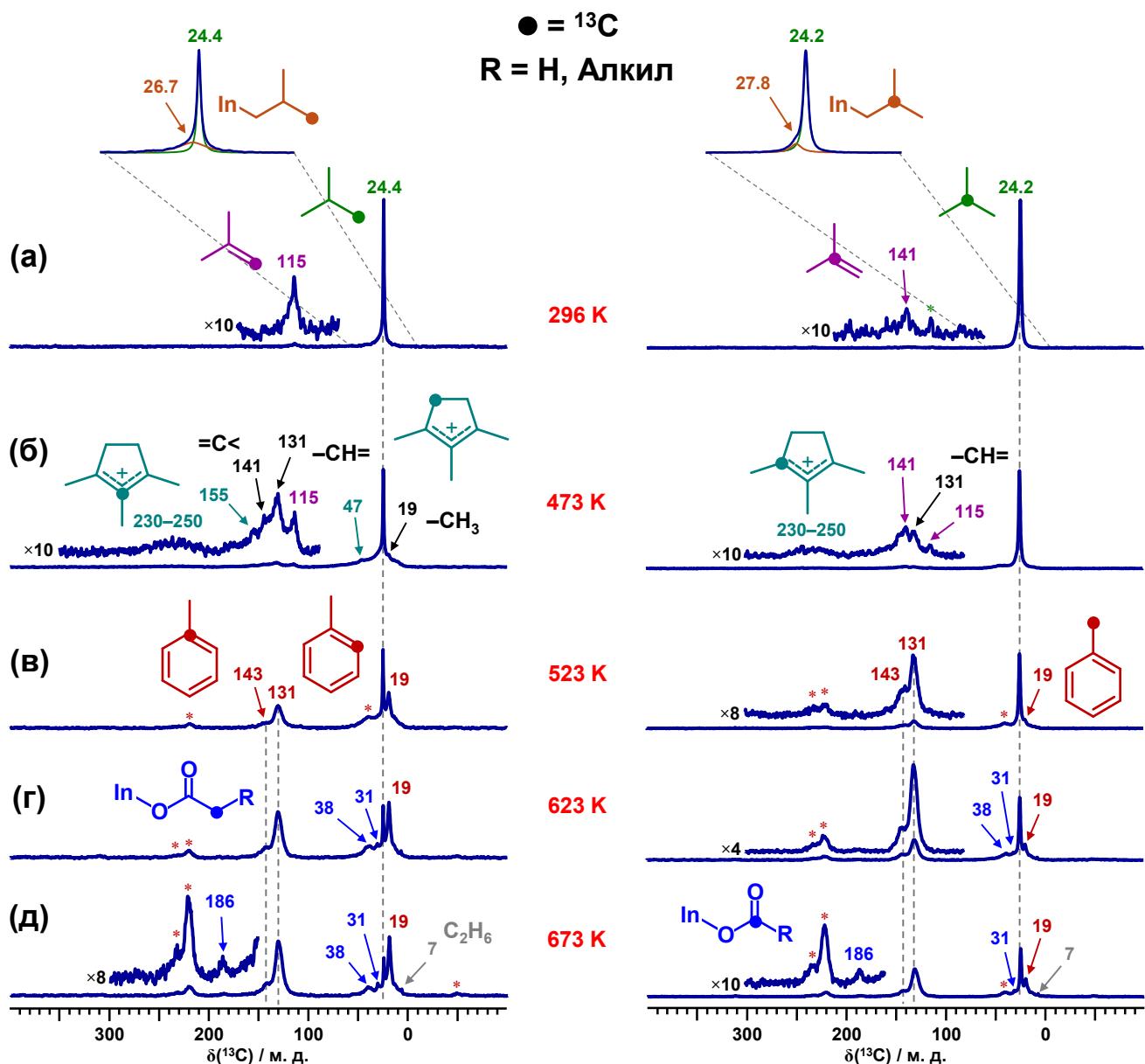
InO⁺/H-ZSM-5**¹³C ЯМР КП/ВМУ**

Рисунок 96 – Спектры ЯМР КП/ВМУ на ядрах ^{13}C изобутана, адсорбированного на цеолит $\text{InO}^+/\text{H-ZSM-5}$, при 296 К (а) и после прогрева при температурах 473 К (б), 523 К (в), 623 К (г), 673 К (д) в течение 5 мин; реагенты – ($1-^{13}\text{C}$)изобутан (слева) и ($2-^{13}\text{C}$)изобутан (справа), содержащие селективную метку углерода-13 в положении С-1 и С-2, соответственно; боковые полосы вращения обозначены символом *

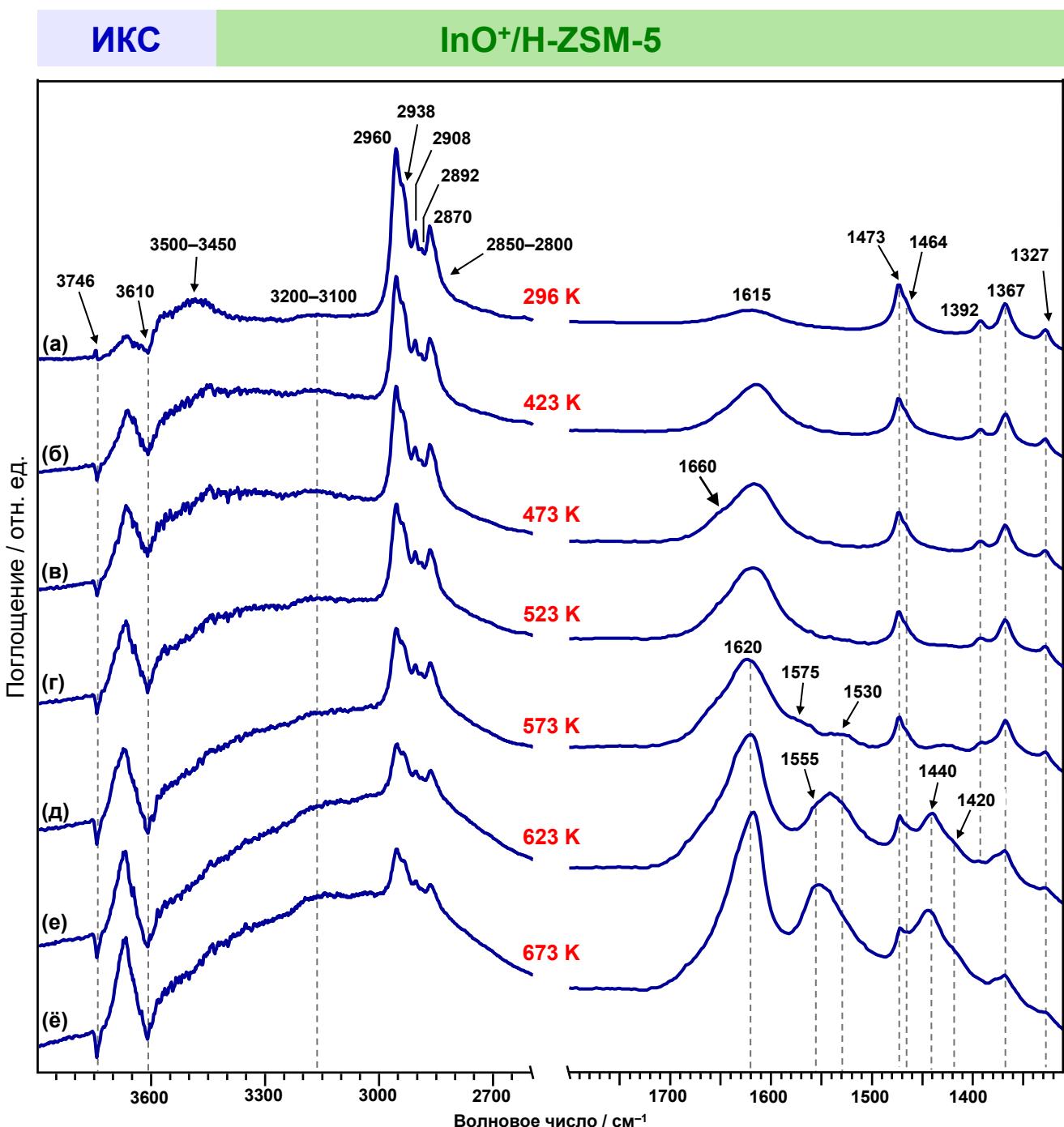


Рисунок 97 – ИК-Фурье спектры изобутана, адсорбированного на цеолит InO⁺/H-ZSM-5, при 296 К (а) и после прогрева при температурах 423 К (б), 473 К (в), 523 К (г), 573 К (д), 623 К (е), 673 К (ё) в течение 5 мин; представлены разностные спектры после вычитания спектра чистого цеолита из спектров цеолита с изобутаном

Таблица 14 – Отнесение полос поглощения при определённых волновых числах ω (см^{-1}) в ИК-спектрах изобутана на цеолите $\text{InO}^+/\text{H-ZSM-5}$

$\omega / \text{см}^{-1}$	Соединение	Группа	Мода	Ссылка
1327	Изобутан	$-\text{C(H)}<$	$\delta(\text{CH})$	[761, 762]
1367, 1392		$-\text{CH}_3$	$\delta_s(\text{CH}_3)$	
1464, 1473			$\delta_a(\text{CH}_3)$	
2870, 2892		$-\text{CH}_3,$ $-\text{C(H)}<$	$\nu_s(\text{CH}_3),$ $\nu(\text{CH})$	
2908		$-\text{CH}_3$	$\nu_s(\text{CH}_3)$	
2938, 2960			$\nu_a(\text{CH}_3)$	
2850–2800	Изобутилиндий	$-\text{CH}_2-,$ $-\text{CH}_3$	$\nu_s(\text{CH}_3),$ $\nu_s(\text{CH}_2)$	[749, 750]
1615, 1660	Изобутен, алкены	$>\text{C=C}<$	$\nu(\text{C=C})$	[441, 763]
1550	Карбоксильные частицы	$-\text{COO}^-$	$\nu_a(\text{COO}^-)$	[753-755]
1440, 1420		$-\text{COO}^-,$ $-\text{CH}_3$	$\nu_s(\text{COO}^-),$ $\delta_a(\text{CH}_3)$	
1530, 1575	Аллильные карбанионы	$[\text{C}-\text{C}=\text{C}]^-$	$\nu_a(\text{C}=\text{C}-\text{C}^-)$	[756, 757]
1620	БТК	Атомы кольца	$\nu(\text{C=C})$	[441, 758, 759]
1473		$-\text{CH}_3$	$\delta(\text{CH}_3)$	
1630–1620	Вода	$\text{H}-\text{O}-\text{H}$	$\delta(\text{H}-\text{O}-\text{H})$	[764]
3500–3450	In–OH	$-\text{OH}$	$\nu(\text{OH})$	[751, 752]
3610	Si–O(H)–Al	$-\text{OH}$	$\nu(\text{OH})$	[45, 765]
3200–3100	Si–O(H)–Al			
3746	Si–OH	$-\text{OH}$	$\nu(\text{OH})$	

При температурах 623–673 К наблюдается образование C₃–C₄ карбоксильных соединений, имеющих сигналы на 31 и 38 м. д. от метильных и метиленовых групп и на 186 м. д. от фрагмента COO⁻ [582, 746]. В спектрах ¹³C ЯМР ВМУ (не представлены, но могут быть найдены в работе [204]) также наблюдаются CO₂ (125 м. д.) и небольшое количество малых алканов, пропана (17 м. д.), этана (7 м. д.) и метана (–6 м. д.).

Превращение изобутана на цеолите InO⁺/H-ZSM-5 изучили методом ИКС (Рисунок 97, Таблица 14). Для изобутана характерен сравнительно большой набор полос поглощения на 1327, 1367, 1392, 1464, 1473, 2870, 2892, 2908, 2938 и 2960 см⁻¹ [761, 762]. Также при температуре 296 К наблюдаются другие полосы. Специфические полосы на 2850–2800 см⁻¹ могут быть отнесены к частицам изобутилиндия [749, 750]. Полоса на 3500–3450 см⁻¹ соответствует гидроксильным группам In–OH [751, 752]. Широкая полоса ν(C=C) на 1615 см⁻¹ [441] свидетельствует об образовании изобутена и его олигомеров, которые, вероятно, образуют π-комплексы с InO⁺ или БКЦ [763]. Полоса валентных колебаний ν(OH) от групп Si–O(H)–Al (БКЦ) на 3610 см⁻¹ уменьшается по интенсивности при адсорбции изобутана на цеолит, при этом в спектре видна полоса от водородносвязанных групп OH на 3200–3100 см⁻¹ [45]. Это говорит о взаимодействии изобутана и продуктов его превращения с БКЦ.

Нагрев образца при температурах 423–523 К приводит к дальнейшему превращению изобутана в олигомерные алкены, что видно благодаря росту интенсивности полос ν(C=C) на 1660–1615 см⁻¹. При 573 К в спектре видны полосы на 1575 и 1530 см⁻¹, которые можно отнести

Таблица 15 – Анализ продуктов превращения изобутана на цеолите InO⁺/H-ZSM-5 при температуре 673 К методом ГХ-МС

Соединение	Относительное количество / %
Муравьиная кислота	0,9
Уксусная кислота	13,4
Пропановая кислота	25,7
Бутановая кислота	56,6
Пентановая кислота	2,2
Гексановая кислота	0,8
Бутанол-1	0,4

к валентным колебаниям $\nu_a(C=C-C^-)$ в аллильных карбанионных частицах [756, 757]. В спектрах при 573–673 К растут полосы на 1620 и 1473 см^{-1} от метилзамещённых ароматических углеводородов [441, 758, 759]. Полосу на 1620–1630 см^{-1} следует дополнительно отнести к адсорбированной на цеолите воде, которая образуется в ходе окисления изобутана. Также можно наблюдать характерные полосы на 1550, 1440 и 1420 см^{-1} от симметричных и асимметричных валентных колебаний $\nu(\text{COO}^-)$ карбоксильных частиц [753–755].

Таблица 15 представляет результаты анализа продуктов окисления изобутана на цеолите $\text{InO}^+/\text{H-ZSM-5}$ при 673 К методом ГХ-МС (условия описаны выше в разделе про пропан). Отметим, что ароматические соединения не обнаружены в смеси продуктов, поскольку для исследования методом ГХ-МС использовали специальную колонку ZB-WAX, предназначенную для разделения и анализа полярных соединений, например карбоновых кислот. Видно, что основными продуктами окисления являются уксусная, пропановая и бутановая кислоты, причём изобутановая кислота не обнаружена, что говорит об отсутствии прямого окисления изобутана.

Результаты, полученные методами ^{13}C ЯМР ВМУ, ИКС и ГХ-МС, демонстрируют следующие характерные черты превращения изобутана на цеолите $\text{InO}^+/\text{H-ZSM-5}$. Первый шаг превращения – дегидрирование алкана в соответствующий алken, с образованием в качестве интермедиата поверхностных частиц индий-изобутила. Далее происходит олигомеризация и ароматизация изобутена, причём, в отличие от случаев пропана и бутана, с заметным участием БКЦ цеолита. В пользу такого утверждения свидетельствует природа обнаруженных интермедиатов, циклопентениильные катионы, а также образование небольших количеств малых алканов. При этом участие центров InO^+ также исключать нельзя, поскольку в спектрах идентифицированы π -комплексы алканов и аллильные карбанионы. Параллельно реакциям дегидрирования и ароматизации изобутан вовлекается в реакции окисления с образованием набора $\text{C}_2\text{--C}_4$ карбоновых кислот (поверхностных карбоксилат-анионов), причём этот процесс является непрямым, многостадийным и, что особенно примечательно, не включает окисление исходного алкана.

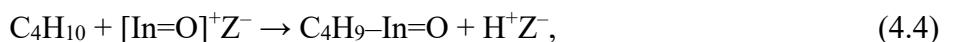
4.2.3 Механизмы превращения $\text{C}_3\text{--C}_4$ алканов

Активация и дегидрирование

Данные методов ^{13}C ЯМР ВМУ, ИКС и ГХ-МС, представленные в разделе 4.2.1, позволяют сделать следующие обобщения. Активация $\text{C}_3\text{--C}_4$ алканов на In-модифицированном цеолите ZSM-5 происходит на центрах InO^+ по алкильному пути, как в случае метана (раздел 3.4.1) [201, 308, 739] и этана [114]. В результате активации образуются поверхностные частицы н-алкилиндия, т. е. селективно активируются метильные группы алканов. Частицы индий-

алкилов являются интермедиатами реакции дегидрирования алканов, поскольку они наблюдаются одновременно с образованием алкенов состава C₃–C₄. Кроме того, как следует из полученных данных, алкены существуют в форме π-комплексов с In-содержащими центрами. Всё это указывает на ключевую роль центров InO⁺ в активации и дегидрировании алканов, что согласуется с ранее наблюдаемым увеличением скорости реакции дегидрирования при введении индия в цеолиты [94, 97, 98, 113, 114]. Таким образом, полученные в рамках данной диссертационной работы результаты позволяют понять, какова природа промотирующего влияния индия и каков механизм действия центров InO⁺ в цеолитах. Следует также отметить, что дегидрирование алканов начинается уже при низкой температуре (296–298 К), что указывает на потенциально высокую активность In-модифицированных цеолитов для получения лёгких алкенов.

Методом ИКС обнаружено образование групп In–OH параллельно с частицами н-бутилиндия во время начальных стадий превращения бутанов на цеолите InO⁺/H-ZSM-5. Данное наблюдение говорит о том, что активация C₃–C₄ алканов может осуществляться двумя альтернативными способами, которые описываются уравнениями



где Z[−] – это центр Si–O[−]–Al каркаса цеолита. Для дальнейшего анализа применили метод DFT. В качестве модели выбрали оксо-ионы InO⁺ в центрах α и γ в цеолите ZSM-5 (Рисунок 89) и изобутан (Рисунок 92). Рисунок 98 показывает рассчитанные энергетические профили для реакции алкана по двум направлениям, А и Б, которые соответствуют уравнениям 4.3 и 4.4. Видно, что диссоциация связи C–H в метильной группе изобутана на оксо-ионах InO⁺ по пути А, т. е. с образованием частицы [C₄H₉–In–OH]⁺, является высоко экзотермической реакцией и имеет энергию активации 137,6 или 154,1 кДж/моль для центров α и γ, соответственно. Путь Б, ведущий к частице C₄H₉–In=O, – реакция эндотермическая, для которой активационный барьер составляет 210,7 или 244,7 кДж/моль для центров α и γ, соответственно. Таким образом, метод DFT предсказывает, что путь А является термодинамически и кинетически более вероятным.

Принимая имеющиеся результаты во внимание, можно предложить следующую схему, описывающую механизм активации и дегидрирования C₃–C₄ алканов на In-модифицированных цеолитах с участием центров InO⁺ (Рисунок 99). Активация молекулы алкана происходит посредством диссоциации связи C–H в метильной группе при взаимодействии с двойной связью центра [In=O]⁺. В результате образуется частица [C₄H₉–In–OH]⁺, которая на следующем этапе

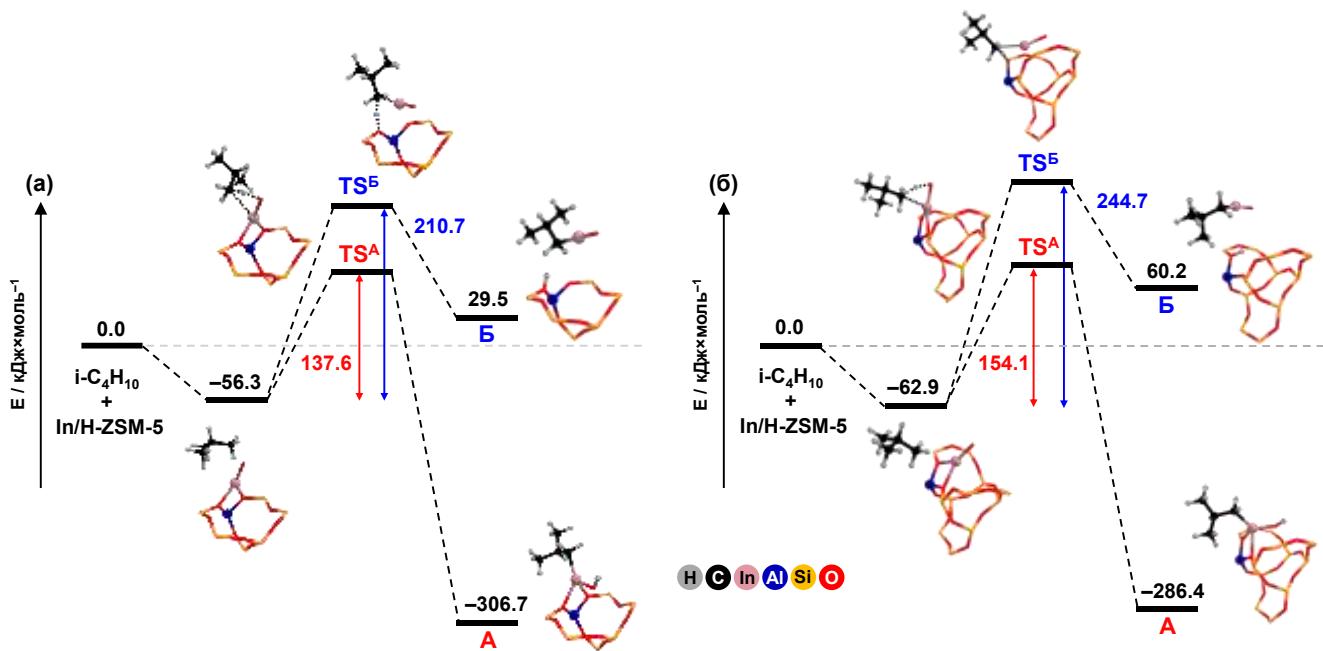


Рисунок 98 – Возможные пути диссоциации связи C–H в метильной группе изобутана на оксо-ионах InO⁺, расположенных в центрах α (а) и γ (б) цеолита ZSM-5; путь А соответствует уравнению 4.3, а путь Б – уравнению 4.4; указаны относительные электронные энергии каждой из стадий (кДж/моль)

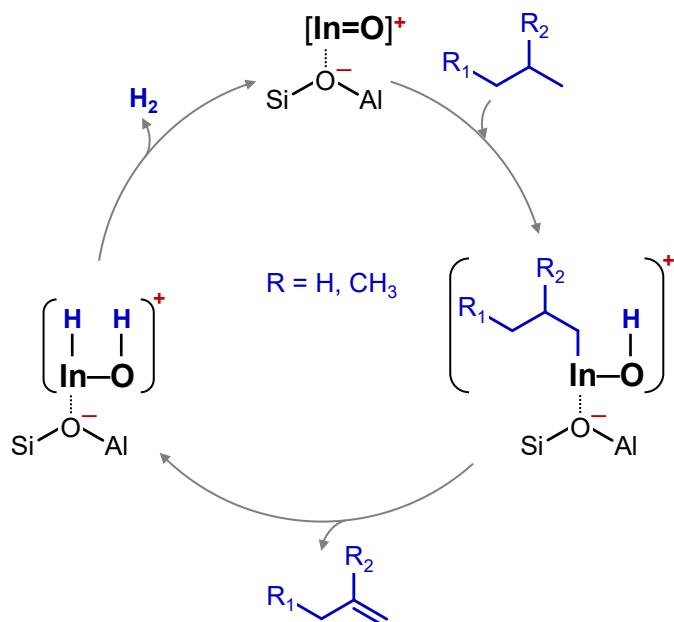


Рисунок 99 – Активация и дегидрирование C₃–C₄ алканов на индийсодержащем цеолите ZSM-5, модифицированном оксо-ионами InO⁺

превращения выделяет молекулу алкена, а затем водорода. Отметим, что обнаружение в качестве первичного продукта превращения бутана бутена-1 подтверждает предлагаемый механизм, который подразумевает образование алкена с терминальной связью C=C. В случае бутена-1 далее происходит быстрая изомеризация или сдвиг связи C=C с участием БКЦ цеолита, что ведёт к появлению бутена-2 [59].

Полученные данные также свидетельствуют, что БКЦ цеолита не участвуют в активации и дегидрировании алканов, так как отсутствуют следующие типичные признаки этого: перенос метки ^{13}C в исходном алкане между положениями C-1 и C-2, изомеризация алкана, например бутана в изобутан, не образуются малые алканы (за исключением случая изобутана, но для которого вклад БКЦ достаточно небольшой). БКЦ, по-видимому, важны для стадий олигомеризации и ароматизации, что подробно обсуждается в разделе 5.6. В результате можно заключить, что In-модифицированные цеолиты способны проводить дегидрирование лёгких алканов в соответствующие алкены с высокой селективностью.

Окисление

Полученные данные также показывают, что In-содержащие цеолиты бета и ZSM-5 способны окислять C₃–C₄ алканы в карбоновые кислоты. В разделе 5.6 обсуждаются результаты для превращения C₃–C₄ алkenov на тех же цеолитах, которые свидетельствуют о том, что непредельные углеводороды в реакциях окисления не участвуют. Можно утверждать, что центры InO⁺ осуществляют дегидрирование и окисление алканов, причём обе реакции идут параллельно.

Отметим также, что на поверхности цеолитов образуются C₂–C₄ карбоксилат-ионы, надёжно обнаруживаемые методом ^{13}C ЯМР КП/ВМУ и имеющие характерные химические сдвиги, например 186 (–COO–) и 31 (–CH₃) м. д. для ацетат-иона CH₃COOIn=O [743]. Такие поверхностные частицы могут превратиться в карбоновые кислоты при взаимодействии с водой во время подготовки образца к анализу методом ГХ-МС или при напуске паров воды на цеолит. Для проверки этого утверждения провели дополнительный эксперимент с использованием метода ^{13}C ЯМР ВМУ. Сначала осуществили реакцию пропана на цеолите InO⁺/H-BEA при 523 К, потом добавили пары воды и прогрели образец при 523 К. Рисунок 100 показывает, что после реакции пропана в спектрах ^{13}C ЯМР (КП) ВМУ наблюдаются уже описанные сигналы на 16,2 и 18,9 м. д. от метильных групп пропана и пропилена, соответственно, и на 31 м. д. от метильной группы поверхностного ацетат-иона. Добавление в образец воды приводит к исчезновению сигнала на 31 м. д. и появлению сигнала на 24,3 м. д., который принадлежит уксусной кислоте [155, 582, 601]. Сигнал от ацетата при этом сдвигается на 29,6 м. д., а его ширина существенно

уменьшается. Сигнал от пропана также меняет положение и виден на 15,7 м. д. Другие сигналы в диапазоне 8,5–21,9 м. д. принадлежат олигомерным алкенам, которые образуются из пропилена.

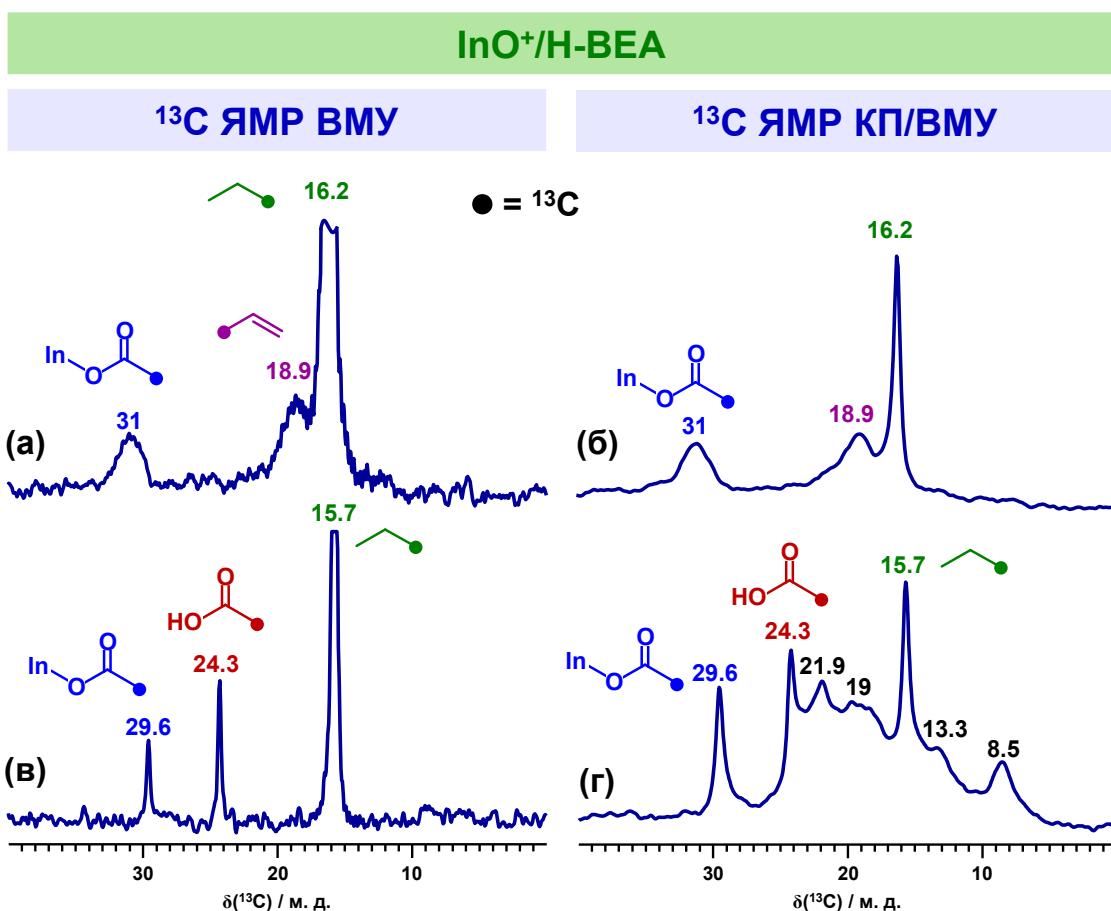


Рисунок 100 – Спектры ЯМР ВМУ (слева) и ЯМР КП/ВМУ (справа) на ядрах ^{13}C пропана, адсорбированного на цеолит InO⁺/H-BEA, после прогрева при 523 К в течение 1 ч (а, б); после реакции образец был насыщен парами воды и прогрет при 523 К в течение 1,5 ч (в, г); реагент – ($1-^{13}\text{C}$)пропан, содержащий селективную метку углерода-13 в метильной группе

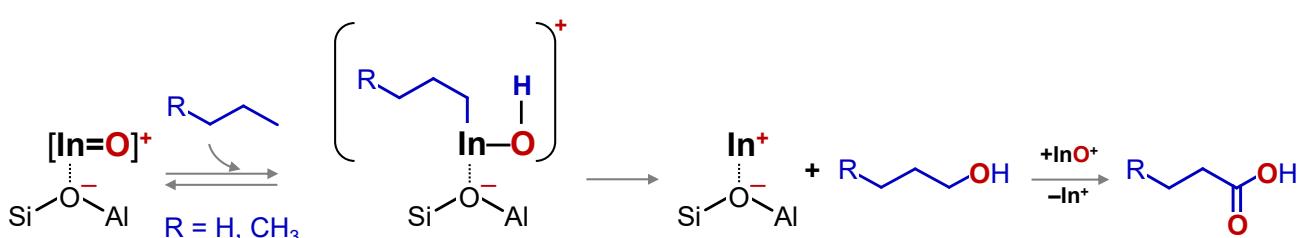


Рисунок 101 – Активация алкана (пропана и бутана) по связи C–H в метильной группе с последующим окислением на цеолите ZSM-5, модифицированном оксо-ионами InO⁺

Интересно отметить следующие результаты, которые позволяют предположить механизм окисления алканов. Для случая пропана метод ^{13}C ЯМР КП/ВМУ показывает, что при превращении ($1\text{-}^{13}\text{C}$)пропана метка ^{13}C переносится селективно в метильную группу ацетат-иона и параллельно в метильную группу толуола, причём согласно данным метода ГХ-МС уксусная кислота и толуол образуются в равных количествах. Пропановая кислота также образуется, но в меньшей степени. Для превращения бутана основным продуктом окисления является уксусная кислота (или поверхностный ацетат), также наблюдается пропановая кислота. Количество получаемой бутановой кислоты значительно меньше, чем $\text{C}_2\text{-C}_3$ кислот. Всё это указывает на наличие двух путей реакции: прямого окисления алкана, связанного с активацией связи $\text{C}-\text{H}$ в метильной группе, и непрямого окисления, которое является результатом активации связей $\text{C}-\text{C}$.

Механизм прямого окисления пропана и бутана с образованием пропановой и бутановой кислот, соответственно, можно описать следующим образом (Рисунок 101). Ключевыми интермедиатами, по всей видимости, являются частицы гидроксииндий-алкилов, которые образуются в результате активации связи $\text{C}-\text{H}$ в метильной группе алканов (Рисунок 99). Эти поверхностные интермедиаты могут превращаться в соответствующие $\text{C}_3\text{-C}_4$ спирты с параллельным восстановлением центров In^{3+} до In^+ . В свою очередь образующиеся спирты окисляются далее до карбоновых кислот, при этом окислителем выступают оксо-ионы InO^+ .

Второй путь окисления связан с активацией связей $\text{C}-\text{C}$ в молекулах алканов: пропана и бутана. На это, помимо уже указанных особенностей превращения, указывает обнаружение в продуктах $\text{C}_1\text{-C}_6$ карбоновых кислот. По-видимому, такой путь реакции является сложным процессом, включающим разные способы диссоциации алканов на центрах InO^+ с последующим превращением образующихся углеводородных фрагментов в поверхностные карбоксилат-ионы (карбоновые кислоты). Рисунок 102 показывает возможные варианты активации связей $\text{C}-\text{C}$ в пропане и бутане и дальнейшего превращения поверхностных частиц на цеолите $\text{InO}^+/\text{H-ZSM-5}$. Разрыв терминальной или внутренней связи $\text{C}-\text{C}$ приводит к появлению алкокси-частиц, метокси- или этокси-, и частиц окси-индий-алкила, например $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{In}=\text{O}$ или $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{In}=\text{O}$. Углеводородные фрагменты частиц окси-индий-алкилов в дальнейшем последовательно окисляются в карбоксилат-ионы, а центры InO^+ выступают в роли окислителей и доноров кислорода. С другой стороны, алкокси-частицы алкилируют ароматические углеводороды, например бензол, которые образуются из исходных алканов по путям дегидрирования и ароматизации.

Подобный механизм объясняет наблюдаемые особенности превращения $\text{C}_3\text{-C}_4$ алканов на цеолите $\text{InO}^+/\text{H-ZSM-5}$. Следует отметить, что данный механизм является скорее схематическим представлением реальных реакций, которые, безусловно, могут осуществляться по более

сложным путем. Например, у нас нет объяснения тому, как происходит образование C₅–C₆ карбоновых кислот. Также непонятно, все ли возможные варианты диссоциации связей C–C реализуются на самом деле. Например, наблюдаемые особенности превращения пропана говорят о том, что диссоциация связи C–C идет по пути образования частиц C₂H₅–In=O и Si–O(CH₃)–Al, хотя также возможен вариант H₃C–In=O и Si–O(C₂H₅)–Al, который, очевидно, не реализуется, так как в продуктах отсутствуют муравьиная кислота и этилбензол. Судя по соотношению количеств образующихся из бутана уксусной и пропановой кислот, путь диссоциации внутренней связи C–C является преобладающим. Терминальная связь C–C активируется центрами InO⁺ не так эффективно. Возможно, это связано с наличием стерического фактора для молекул алканов, т. е. геометрического несоответствия структуры соответствующих углеводородных интермедиатов и ограниченного пространства в канале цеолита.

Следует отдельно обсудить случай превращения изобутана на цеолите InO⁺/H-ZSM-5. Полученные данные показывают, что поверхностные продукты окисления изобутана,

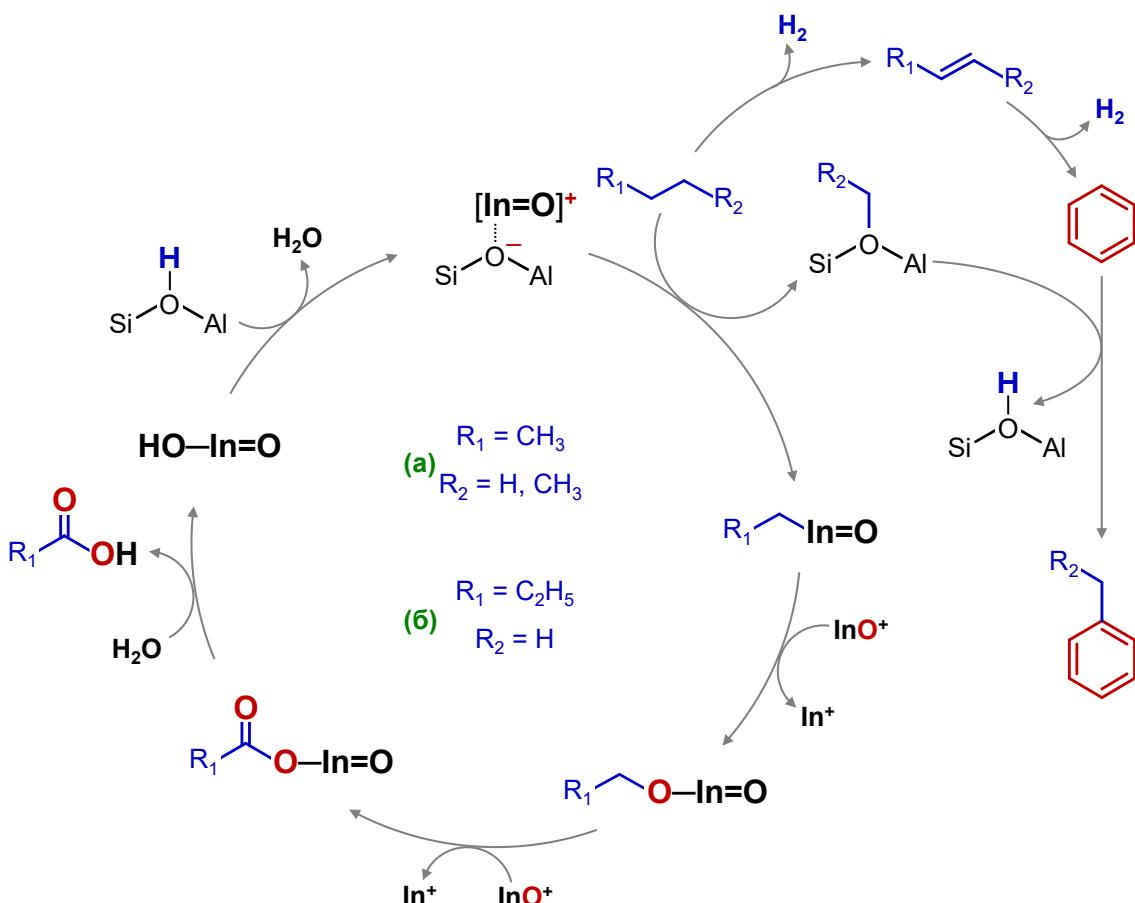


Рисунок 102 – Активация алкана по связи C–C на цеолите ZSM-5, модифицированном оксо-ионами InO⁺: пропана (а), бутана по связи CH₂–CH₂ (а) и связи CH₂–CH₃ (б)

карбоксилат-ионы, обнаружаются при температурах на 100–150 К выше по сравнению с пропаном и бутаном. Кроме того, основным продуктом является бутановая кислота (Таблица 15), а не изобутановая кислота, как можно было ожидать. Последнее означает, что прямое окисление изобутана с участием центров InO^+ , связанное с активацией связи C–H в метильных группах (Рисунок 101), не происходит. Также можно утверждать, что не реализуется механизм, относящийся к активации связей C–C в изобутане (Рисунок 102), поскольку в таком случае продуктом окисления должен быть пропионат-ион или пропановая кислота. Можно предположить, что это связано со стерическими затруднениями, которые испытывает сравнительно более объёмная молекула изобутана в ограниченном объёме пор цеолита ZSM-5, что делает невозможным образование соответствующих переходных состояний. Обнаружение в качестве основного продукта окисления изобутана бутановой кислоты означает, что сначала происходит изомеризация молекулы изобутана в бутан, который и вовлекается в дальнейшее превращение. Процесс изомеризации, по-видимому, идёт с участием БКЦ цеолита, на что косвенно указывает образование небольших количеств малых алканов, продуктов протолитического крекинга (Рисунок 96).

Заключение к Главе 4

В Главе 4 представлены результаты исследования свойств цеолитов бета и ZSM-5, селективно модифицированных ионными центрами Zn^{2+} , In^+ , InO^+ , а также оксо-кластерами ZnO , применительно к активации и превращению $\text{C}_3\text{--C}_4$ алканов. Описанные данные получены с использованием методов ЯМР ВМУ на ядрах ^{13}C и ^1H , ИК-Фурье спектроскопии, ГХ-МС и теории функционала плотности.

Данные метода ЯМР ВМУ на ядрах ^{13}C для $\text{C}_3\text{--C}_4$ алканов на цинксодержащих цеолитах бета и ZSM-5 при температурах 298–673 К показывают, что имеется несколько основных стадий превращения: дегидрирование алканов в $\text{C}_3\text{--C}_4$ алкены, олигомеризация алкенов, ароматизация олигомерных непредельных углеводородов. Основными продуктами превращения являются простые ароматические соединения (бензол, толуол, ксиол), а также малые $\text{C}_1\text{--C}_2$ алканы, которые образуются в результате прямого гидрогенолиза исходных алканов. Стадии дегидрирования и гидрогенолиза осуществляются благодаря совместному действию цинксодержащих центров $\text{Zn}^{2+}\cdots\text{O}^-$ ($\text{Zn}^{2+}\text{--O}^{2-}$) и БКЦ цеолита, а ключевую роль играют поверхностные цинк-н-алкильные частицы, образующиеся в результате активации связи C–H в метильных группах алканов. Предложены механизмы, описывающие стадии дегидрирования и гидрогенолиза. Изученные образцы цеолита бета, селективно модифицированные ионами Zn^{2+} или оксо-кластерами ZnO ($\text{Zn}^{2+}/\text{H-BEA}$ и $\text{ZnO}/\text{H-BEA}$), отличаются по своим каталитическим

свойствам: для образца ZnO/H-BEA стадии превращения углеводородов проходят при более высоких температурах и с заметно меньшей скоростью, чем для Zn^{2+} /H-BEA, при этом наблюдается больший вклад в активацию и превращение алканов реакций, осуществляемых только БКЦ, например, протолитического крекинга и сопряжённой полимеризации.

Методом ЯМР ВМУ на ядрах 1H *in situ* при температурах 543–573 К изучена кинетика превращения C_3 – C_4 алканов на цинксодержащих цеолитах бета: Zn^{2+} /H-BEA и ZnO/H-BEA. Моделирование кинетики на основе схем, описывающих основные стадии превращения алканов, позволило получить кинетические параметры реакций дегидрирования, гидрогенолиза, ароматизации и т. д. и выявить кинетические особенности наблюдавшихся превращений. Кинетические параметры, полученные для цинксодержащих цеолитов, отличаются от случаев конверсии алканов на немодифицированных цеолитах, что говорит об изменении механизма превращения при введении цинка в цеолиты. Сравнение кинетических параметров для двух образцов цеолита показало, что цеолит, содержащий ионы Zn^{2+} проявляет большую активность в реакциях дегидрирования, гидрогенолиза алканов и ароматизации алканов: величины констант скорости соответствующих реакций выше, а энергии активации ниже по сравнению с образцом, содержащим частицы ZnO. Установлено, что реакция прямого гидрогенолиза C_3 – C_4 алканов является основным источником малых алканов, включая метан, при этом образование необходимого водорода происходит на стадиях дегидрирования и ароматизации. Вклад реакции гидрогенолиза в конверсию алканов выше для образца Zn^{2+} /H-BEA.

При анализе полученных кинетических данных установлено наличие стадии совместного превращения C_3 – C_4 алканов и образующегося метана, причём скорость такой реакции выше для образца ZnO/H-BEA по сравнению с Zn^{2+} /H-BEA. Интересно, что данная реакция проходит на цинксодержащих цеолитах в неокислительных условиях, что ранее не обсуждалось в литературе. Спектры ^{13}C ЯМР ВМУ для метана- ^{13}C и бутана на цеолите Zn^{2+} /H-BEA показывают перенос атомов углерода-13 из метана в продукты превращения бутана, включая пропан, этан и олигомерные алкены. Это наблюдение напрямую свидетельствует о вовлечении метана в превращение в присутствии C_3 – C_4 алканов, причём в неокислительных условиях. Предположено, что ключевыми интермедиатами этого процесса являются поверхностные частицы цинк-метила, которые образуются либо из метана напрямую, либо в результате реакции гидрогенолиза C_3 – C_4 алканов. Предложен механизм, описывающий стадию совместного превращения метана и C_3 – C_4 алканов.

Методами ЯМР ВМУ на ядрах ^{13}C , ИКС, ГХ-МС и DFT изучено превращение C_3 – C_4 алканов на индийсодержащих цеолитах бета и ZSM-5 при температурах 296–673 К. Результаты исследования говорят о том, что ионы In^+ не являются активными. Оксо-ионы InO^+ , напротив,

способны эффективно активировать и превращать алканы, причём по параллельным путям дегидрирования в алкены и неполного окисления в карбоновые кислоты. Основными продуктами превращения C₃–C₄ алканов являются толуол и C₂–C₄ карбоновые кислоты. Также обнаружено, что в ходе превращения лёгких алканов не происходит образования малых алканов. Всё это является отличительным свойством таких катализаторов по сравнению с немодифицированными и Zn-модифицированными цеолитами. Предложены механизмы наблюдаемых превращений.

Дегидрирование осуществляется путём активации связи С–Н в метильных группах алканов с образованием в качестве интермедиатов индий-н-алкильных поверхностных частиц. Примечательно, что дегидрирование алканов наблюдается уже при низкой температуре (296–298 К). Это указывает на высокую активность цеолитов, содержащих центры InO⁺, в реакциях дегидрирования лёгких алканов. С использованием методов ИКС, ЯМР и DFT установлено, что активация связи С–Н на центрах [In=O]⁺ проходит по алкильному пути с образованием поверхностных частиц [C_nH_(2n+1)–In–OH]⁺ (n = 3, 4).

Окисление алканов связано с активацией связей С–Н и С–С в алканах и может проходить по двум направлениям. Прямое окисление алканов, результатом которого являются соответствующие карбоновые кислоты (пропан – пропановая кислота, бутан – бутановая кислота), происходит посредством превращения частиц [C_nH_(2n+1)–In–OH]⁺ при их взаимодействии с центрами InO⁺, которые выступают в роли окислителя и донора атомов кислорода. Непрямое окисление связано с разрывом связей С–С в алканах и приводит к получению в качестве основного продукта уксусной кислоты. Этот реакционный путь включает разные способы диссоциации алканов на центрах InO⁺ с последующим окислением образующихся углеводородных фрагментов. Примечательно, что изобутан или поверхностные интермедиаты, образующиеся при его диссоциации, не окисляются, по-видимому, из-за стерических затруднений, которые испытывают соответствующие углеводородные частицы в ограниченном объёме пор цеолита.

Таким образом, в диссертационной работе впервые получены и представлены важные фундаментальные результаты, описывающие механизмы каталитического действия Zn- и In-содержащих цеолитов применительно к активации и превращению C₃–C₄ алканов. Подобная информация имеет важное практическое значение для дальнейшего создания активных и селективных катализаторов дегидрирования и окисления лёгких алканов.

Глава 5. Превращение C₂–C₄ алканов на металл-модифицированных цеолитах

Лёгкие C₂–C₄ алканы, продукты переработки сжиженного природного газа и нефти, являются доступным и дешёвым сырьём для химической промышленности. Возможный путь переработки лёгких алканов – олигомеризация и ароматизация. В свою очередь олигомерные алканы имеют широкое применение в производстве топлив [766] и полимеров [767]. Простые ароматические углеводороды, фракция БТК, нужны для получения таких важных материалов как пластики, резины, косметические и лекарственные средства [768]. Цеолиты обладают такими важными свойствами, как развитая система микропор и наличие БКЦ, и потому рассматриваются в качестве перспективных катализаторов для олигомеризации и ароматизации лёгких алканов. Введение в цеолиты таким металлов, как цинк, галлий, никель и др., приводит к увеличению конверсии алканов и селективности по димерным продуктам и БТК [57, 167, 169, 171, 191]. Однако до сих пор роль металлодержащих центров в превращении алканов непонятна, отсутствуют данные о механизмах олигомеризации и ароматизации алканов на модифицированных цеолитах, что является препятствием на пути создания промышленных катализаторов. Данная глава представляет актуальные и фундаментально важные результаты, полученные в рамках исследований механизмов превращения C₂–C₄ алканов на цеолитах ZSM-5 и бета, модифицированных медью, цинком, серебром и индием.

Также в Главе 5 можно найти данные для адсорбции и превращения пропилена и бутенов на оксидах ZnO, Al₂O₃, Ga₂O₃ и немодифицированном цеолите H-ZSM-5. Эти данные использовались для сравнения с результатами, полученными для алканов на металл-модифицированных цеолитах, чтобы сделать однозначные выводы о природе обнаруженных интермедиатов и механизмах наблюдаемых реакций.

5.1 Адсорбция C₃–C₄ алканов на оксидах металлов

Оксиды цинка, алюминия и галлия проявляют активность в таких реакциях, как изомеризация алканов [769-774], гидрирование [775-778], дегидрирование и ароматизация алканов [133, 779-781] и пр. [782-784]. В контексте наших исследований важно, что оксидоподобные частицы являются активными компонентами металл-модифицированных цеолитов [23, 121, 126, 129, 239, 241, 246, 643, 785, 786]. В связи с этим интересно обнаружить, идентифицировать и охарактеризовать интермедиаты, образующиеся из алканов на поверхности оксидов металлов. Общепринятым мнением является то, что взаимодействие молекул алканов с поверхностными центрами оксидов металлов приводит к образованию карбанионных структур [787]. Однако в литературе нет единого мнения о природе этих частиц. Ряд авторов считает, что

устойчивыми являются π -аллильные комплексы [429, 757, 770, 788, 789]. Альтернативная точка зрения постулирует существование σ -аллильных интермедиатов [769, 772, 790]. Кроме того, авторы работы [791] предположили, что аллильные частицы являются интермедиатами только реакции изомеризации двойной связи, а скелетная изомеризация молекул алkenов проходит с образованием алкокси-частиц, хотя последние не были обнаружены экспериментально. В обсуждаемых работах выводы о природе поверхностных интермедиатов сделаны на основе данных методов ИК- и/или УФ-спектроскопии [770, 788-791] или кинетических исследований [769, 772], интерпретация которых не во всех случаях является однозначной. Использование методов ЯМР ВМУ может помочь с решением этой непростой задачи.

В данном разделе приводятся результаты исследования адсорбции пропилена, бутена и изобутена на оксидах ZnO (Aldrich Chemical Co. Inc., реагент A.C.S., чистота 99+ %), γ -Al₂O₃ (комерческий образец) и α -Ga₂O₃. Оксид галлия(III) (α -Ga₂O₃) синтезировали путём прокаливания аморфного Ga(OH)₃ при 793 К в течение 5 ч, согласно методике из работы [792]. Структуру оксида установили методом РФА. Идентификацию поверхностных интермедиатов осуществляли с помощью метода ЯМР КП/ВМУ на ядрах ¹³C, а в качестве реагентов использовали (3-¹³C)пропилен (H₃¹³C-CH=CH₂), (2-¹³C)пропилен (H₃C-¹³CH=CH₂), (1-¹³C)бутен-1 (H₃C-CH₂-CH=¹³CH₂), (2-¹³C)бутен-1 (H₃C-CH₂-¹³CH=CH₂) и (2-¹³C)изобутен (H₃C-¹³C(CH₃)=CH₂), селективно обогащённые изотопом углерода-13 по одному положению, C-1, C-2 или C-3. Подробно с результатами можно ознакомиться в работах [193, 195-197].

5.1.1 ZnO

Карбанионные металлогорганические соединения, ввиду своих свойств, имеют важное теоретическое и практическое значение в различных областях химии. В частности, структура аллилцинковых соединений изучалась методами ИК-, КР- и ЯМР-спектроскопии и РФА [192, 793]. Обнаружено [192], что возможны три типа связи атома цинка и аллильного лиганда (Рисунок 103): структура η^1 (σ -аллил), структура η^1,η^2 (σ,π -аллил) и структура η^3 (π -аллил).

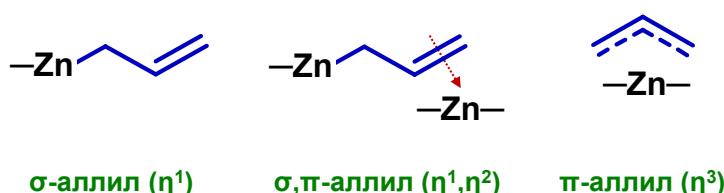


Рисунок 103 – Возможные типы связи в соединениях с аллилцинковыми фрагментами

Рисунок 104 показывает ^{13}C ЯМР КП/ВМУ спектры пропилена, адсорбированного на оксид цинка при 298 К. Наиболее интенсивные сигналы на 132, 113 и 16 м. д. принадлежат группам $-\text{CH}=$, $=\text{CH}_2$ и $-\text{CH}_3$ алкена, соответственно. Интересно, что в случае, когда в качестве реагента использовали ($3\text{-}^{13}\text{C}$)пропилен, метка ^{13}C наблюдается не только в позиции С-3, но и в С-1. Это говорит об изменении положения двойной связи в молекуле пропилена, что наблюдалось ранее в работе [794]. Поверхностные частицы, образовавшиеся из пропилена, наблюдаются по сигналам на 81, 51 и 29 м. д. для ($3\text{-}^{13}\text{C}$)пропилена и на 178, 187 м. д. для ($2\text{-}^{13}\text{C}$)пропилена. Количество обнаруженных сигналов и величины химического сдвига для них позволяют установить природу наблюдаемых поверхностных углеводородных частиц [192]. В спектре, как видно, обнаруживаются два типа аллильных частиц, имеющих структуру η^1, η^2 (σ, π -аллил) и η^3 (π -аллил).

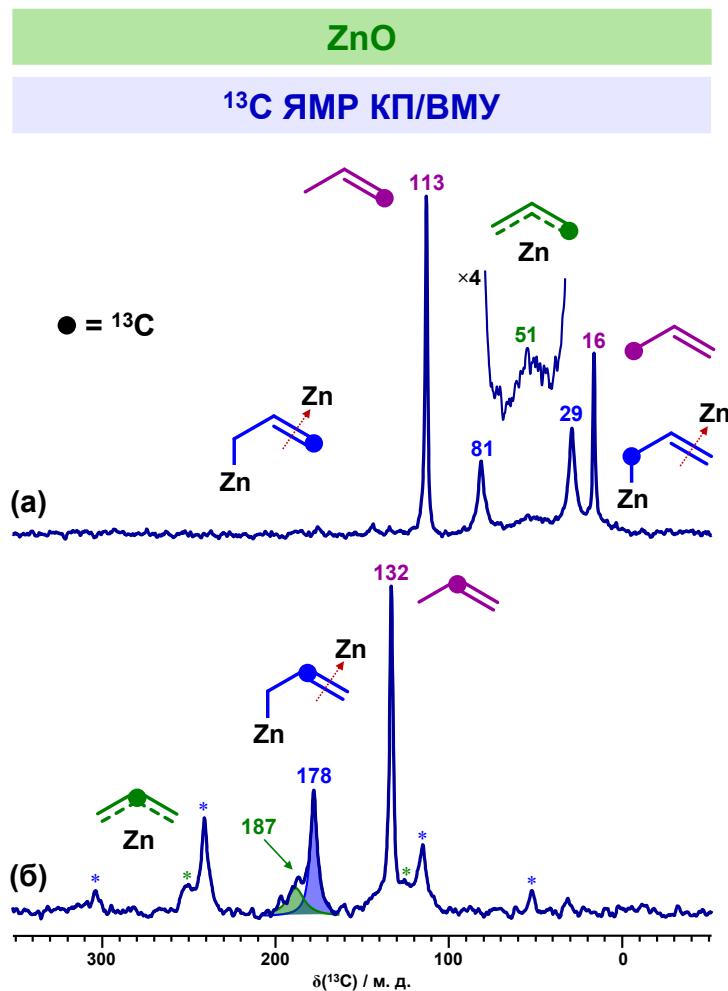


Рисунок 104 – Спектры ЯМР КП/ВМУ на ядрах ^{13}C пропилена, адсорбированного на ZnO при 298 К; в качестве реагентов использовали ($3\text{-}^{13}\text{C}$)пропилен (а) и ($2\text{-}^{13}\text{C}$)пропилен (б), содержащие селективную метку углерода-13 в группе $-\text{CH}_3$ и $-\text{CH}=$, соответственно; боковые полосы вращения обозначены символом *

Этим структурам соответствует следующее отнесение сигналов: 178 ($-\text{CH}=$), 81 ($=\text{CH}_2$), 29 ($-\text{CH}_2\text{-Zn}$) м. д. для σ,π -аллила, 187 (CH) и 51 (CH₂) м. д. для π -аллила. Сравнивая интенсивности сигналов, можно предположить, что σ,π -аллилцинк образуется в больших количествах по сравнению π -аллилцинком.

Можно предположить, что обнаруженные алильные частицы находятся в равновесии между собой и с пропиленом. Такое предположение основывается на наблюдаемом сдвиге положения связи C=C в молекуле алкена. Подобная реакция может проходить с участием алильных интермедиатов и описывается следующим механизмом (Рисунок 105). Первый шаг – обратимая диссоциация молекулы пропилена по связи C–H в метильной группе на поверхностных парных центрах Zn²⁺…O²⁻ оксида цинка. В результате образуются алильные частицы, которые существуют в форме равновесных структур η^1,η^2 и η^3 . Благодаря равновесию между σ,π -аллилом и π -аллилом возможен сдвиг положения связи C=C относительно метки ¹³C, если она присутствует в молекуле алкена. Дополнительно в работе [197] автором диссертации была изучена кинетика данной реакции с помощью методов ¹H и ¹³C ЯМР ВМУ in situ при температурах 295–325 К и было получено, что она проходит с энергией активации 68 кДж/моль.

Следует также отметить, что в работе [195] автором диссертации наблюдалось, что при температурах 296–623 К на оксиде цинка возможно превращение пропилена в олигомерные алкены и далее в ароматические углеводороды, БТК. Таким образом, цинксодержащие центры способны вести реакцию олигомеризации, дегидрирования и ароматизации алканов. Ключевыми интермедиатами таких превращений, как показано, являются алильные частицы.

Рисунок 106 показывает ¹³C ЯМР КП/ВМУ спектры бутена, адсорбированного на оксид цинка при 298 К. Исходный бутен-1 не наблюдается в спектрах, а сразу обнаруживается бутен-2, который имеет сигналы на 124 ($-\text{CH}=$), а также 8,7 и 10,5 ($-\text{CH}_3$, цис-изомер), 14,5 и 15,6 ($-\text{CH}_3$, транс-изомер) м. д. Как и в случае пропилена, при адсорбции бутена-1 на ZnO происходит сдвиг положения связи C=C, т. е. изомеризация бутена-1 в бутен-2. В спектре ¹³C ЯМР ВМУ видно,

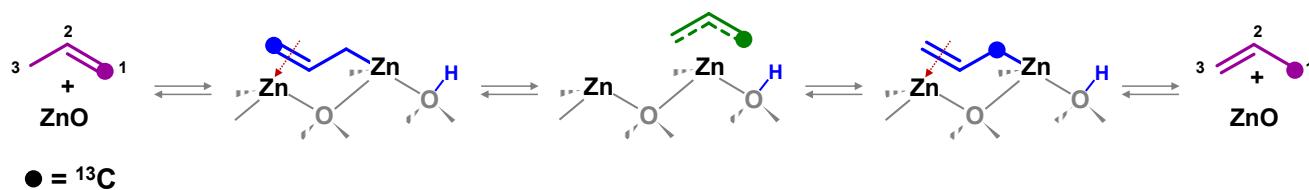


Рисунок 105 – Изомеризация положения двойной связи C=C в пропилене на ZnO с участием поверхностных алильных частиц

что сигналы от метильных групп цис- и транс-бутена-2 присутствуют парами (Рисунок 106в), что, по-видимому, связано с наличием бутена-2 в газовой фазе (8,7 и 14,5 м. д.) и в адсорбированном состоянии (10,5 и 15,6 м. д.). В спектрах ^{13}C ЯМР КП/ВМУ обнаруживаются сигналы на 165, 98, 71, 36, 21 и 14,1 м. д. от поверхностных частиц. Анализ полученных спектров с учётом литературных данных [192, 793], количества обнаруженных сигналов и их химических сдвигов позволяет предположить существование на поверхности ZnO частиц 3-метилаллилцинка со структурой η^1,η^2 : 21 ($-\text{CH}_2\text{-Zn}$, C-1), 165 ($=\text{CH}-$, C-2), 98 ($-\text{CH}=$, C-3), 14,1 ($-\text{CH}_3$, C-4) м. д. Группа сигналов на 36 и 71 м. д. соответствует группам $-\text{CH}_2-$ и $>\text{CH-O}$ втор-бутокси-частиц, при этом сигналы от метильных групп таких частиц, вероятно, совпадают по химическому сдвигу с сигналами на 21 и 14 м. д. Интересно, что каких-либо сигналов, которые можно было бы отнести к структурам η^3 , не обнаружено, в отличие от случая пропилена.

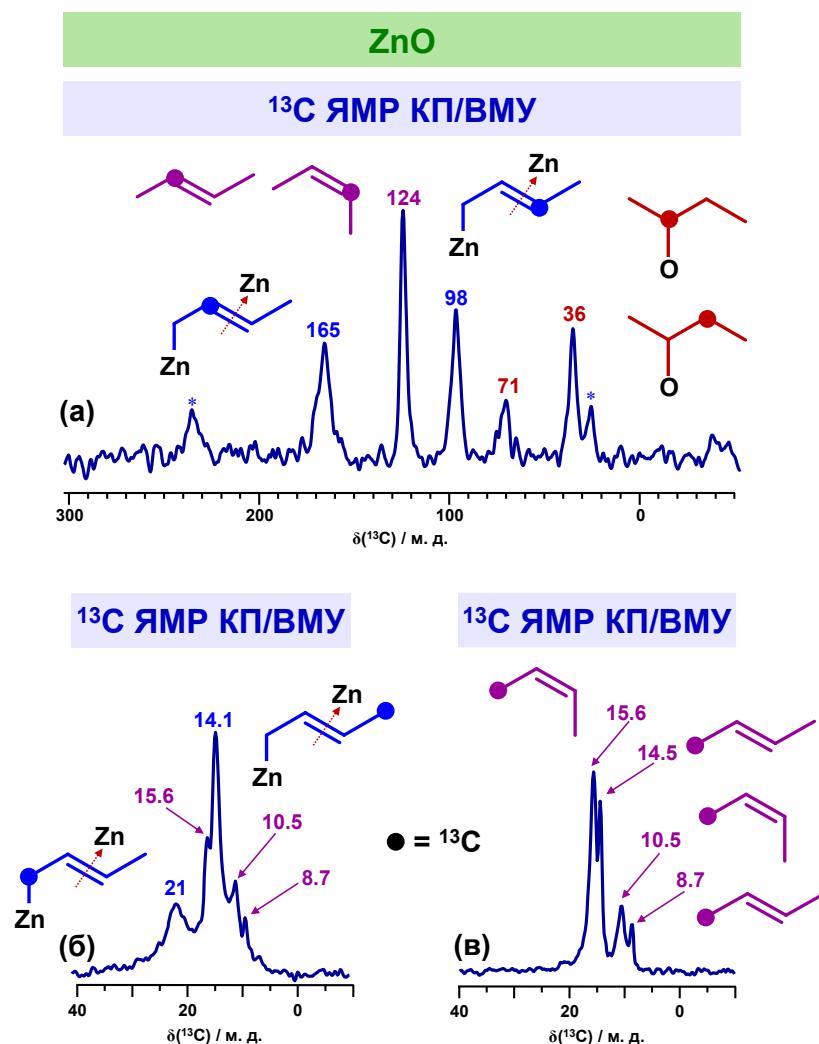


Рисунок 106 – Спектры ЯМР КП/ВМУ (а, б) и ЯМР ВМУ (в) на ядрах ^{13}C бутена-1, адсорбированного на ZnO при 298 К; в качестве реагентов использовали ($1\text{-}^{13}\text{C}$)бутен-1 (а) и ($2\text{-}^{13}\text{C}$)бутен (б, в), содержащие селективную метку углерода-13 в группе $=\text{CH}_2$ и $-\text{CH}=$, соответственно; боковые полосы вращения обозначены символом *

5.1.2 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$

Взаимодействие алkenов с поверхностными центрами оксидов алюминия и галлия(III) может приводить [788, 790] к аналогичным аллильным комплексам, что и в случае оксида цинка. Рисунок 107 показывает спектры ^{13}C ЯМР КП/ВМУ пропилена, адсорбированного на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и

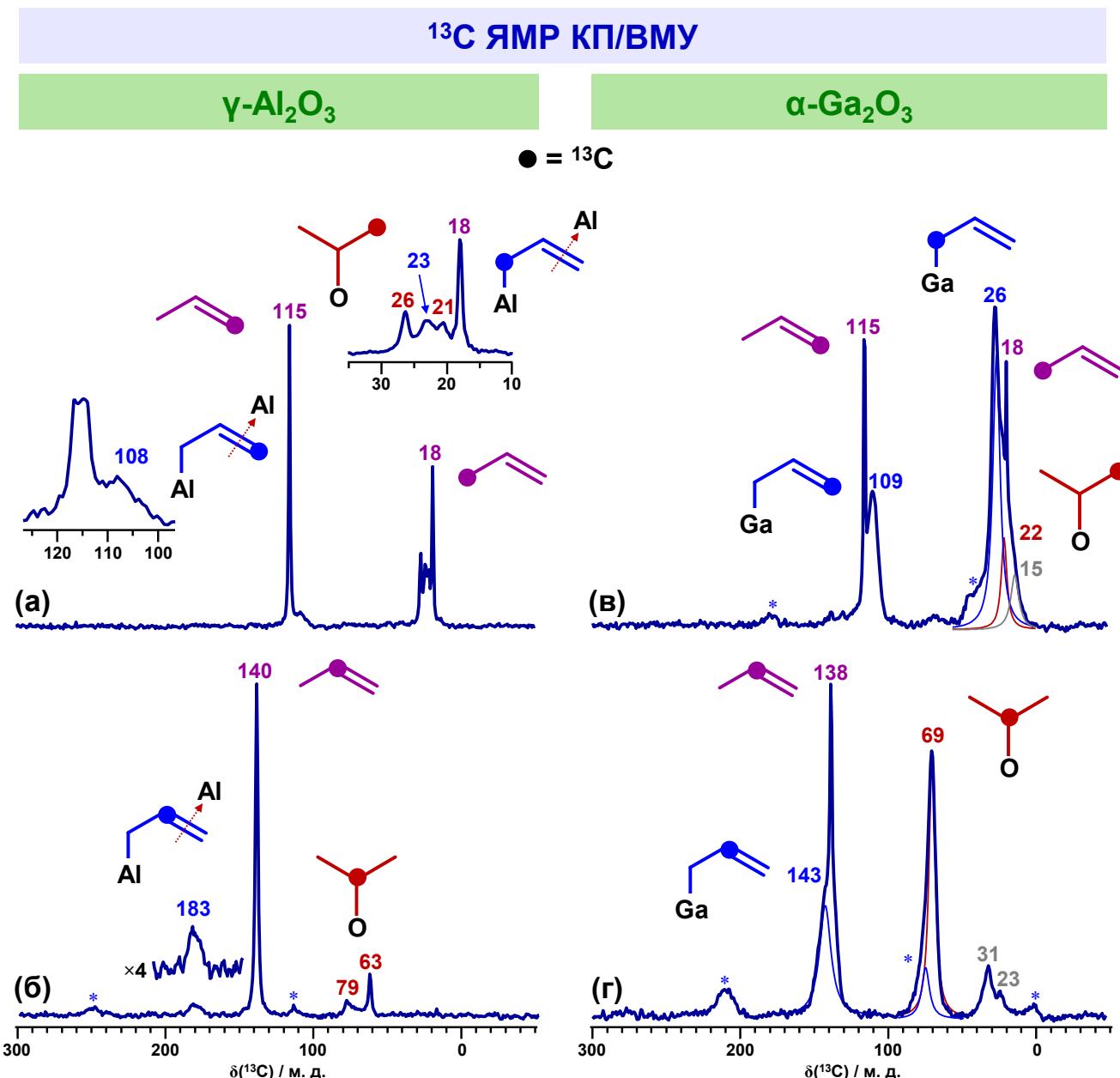


Рисунок 107 – Спектры ЯМР КП/ВМУ на ядрах ^{13}C пропилена, адсорбированного на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (а, б) или $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (в, г) при температуре 298 К; в качестве реагентов использовали ($3\text{-}^{13}\text{C}$)пропилен (а, в) и ($2\text{-}^{13}\text{C}$)пропилен (б, г), содержащие селективную метку углерода-13 в группе $-\text{CH}_3$ и $-\text{CH}=$, соответственно; боковые полосы вращения обозначены символом *

$\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ при комнатной температуре. Исходный алкан имеет сигналы на 140, 138 ($-\text{CH}=$), 115 ($=\text{CH}_2$) и 18 ($-\text{CH}_3$) м. д. Видно, что на оксидах алюминия и галлия также происходит сдвиг связи $\text{C}=\text{C}$, что наблюдалось для оксида цинка. Помимо сигналов алкена также наблюдаются другие: 183, 79, 63 м. д. для ($2\text{-}^{13}\text{C}$)пропилена и на 108, 26, 23 и 21 м. д. для ($3\text{-}^{13}\text{C}$)пропилена на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и 143, 69 м. д. для ($2\text{-}^{13}\text{C}$)пропилена и 109, 26, 22 для ($3\text{-}^{13}\text{C}$)пропилена на $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$. Химические сдвиги 79, 69, 63 м. д. типичны для атомов углерода, связанных с кислородом [582], и свидетельствуют об образовании поверхностных алcoxси-частиц, а именно изопропокси-частиц. Обнаружение двух сигналов в данной области спектра для $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ говорит о наличии двух типов алcoxси-частиц, что, по-видимому, связано с взаимодействием молекул алкена с разными гидроксильными группами, например, $\text{Al}^{\text{VI}}\text{-O(H)}\text{-Al}^{\text{IV}}$ и $\text{Al}^{\text{VI}}\text{-O(H)}\text{-Al}^{\text{VI}}$, где Al^{IV} и Al^{VI} – атомы

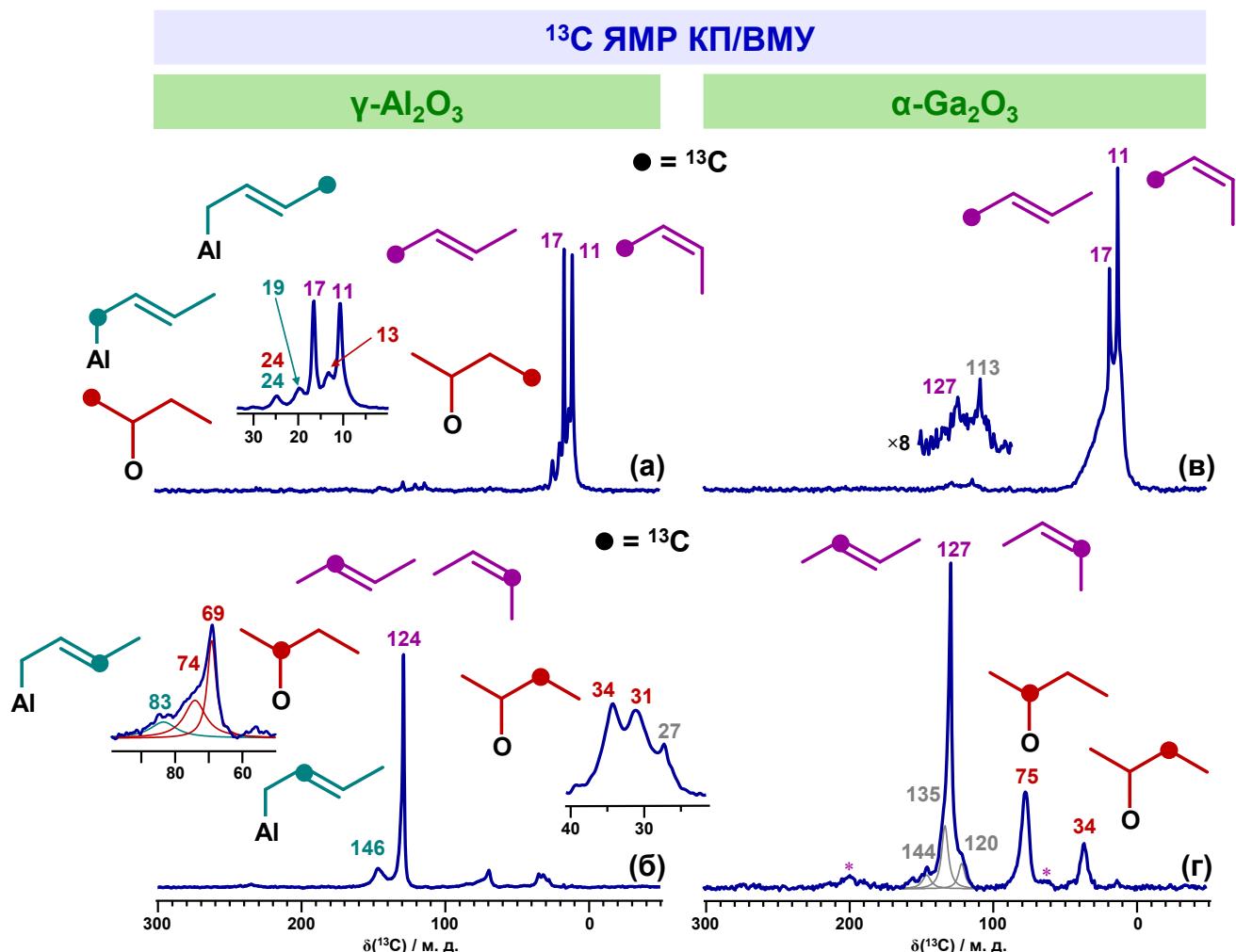


Рисунок 108 – Спектры ЯМР КП/ВМУ на ядрах ^{13}C бутена-1, адсорбированного на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (а, б) или $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (в, г) при температуре 298 К; в качестве реагентов использовали ($1\text{-}^{13}\text{C}$)бутен-1 (а, в) и ($2\text{-}^{13}\text{C}$)бутен-1 (б, г), содержащие селективную метку углерода-13 в группе $=\text{CH}_2$ и $-\text{CH}=$, соответственно; боковые полосы вращения обозначены символом *

алюминия в составе оксида, имеющие октаэдрическое или тетраэдрическое кислородное окружение [795, 796]. В результате такого взаимодействия молекулы пропилена пропонируются с образованием изопропокси-частиц. Сигналы, соответствующие метильным группам таких частиц, наблюдаются на 21, 22 и 26 м. д. Вторая группа сигналов на 183, 108 и 23 м. д. для $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ относится к аллильным карбанионным частицам, которые, согласно величинам химического сдвига [192, 793, 797-799], имеют структуру η^1,η^2 . Для $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ аллильные частицы характеризуются химическими сдвигами на 143, 109 и 26 м. д., что свидетельствует в пользу структуры η^1 [192, 793, 797-799]. В спектрах также могут наблюдаться другие сигналы, в частности для оксида галлия(III), на 15, 23 и 31 м. д., которые можно отнести к олигомерным алкенам, образующимся из пропилена.

В случае адсорбции бутена-1 на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ наблюдаются аналогичные интермедиаты (Рисунок 108а,б): втор-бутокси-частицы с характерными сдвигами на 69 и 71 (O–CH<), 31 и 34 (–CH₂–), 24 (–CH₃, C-1) и 13 (–CH₃, C-4) м. д. [582]; частицы 3-метилаллила со структурой η^1 , имеющие сигналы на 19 (–CH₃), 24 (–CH₂–Al), 83 (–CH=, C-3) и 147 (=CH–, C-2) м. д. [192, 793, 797-799].

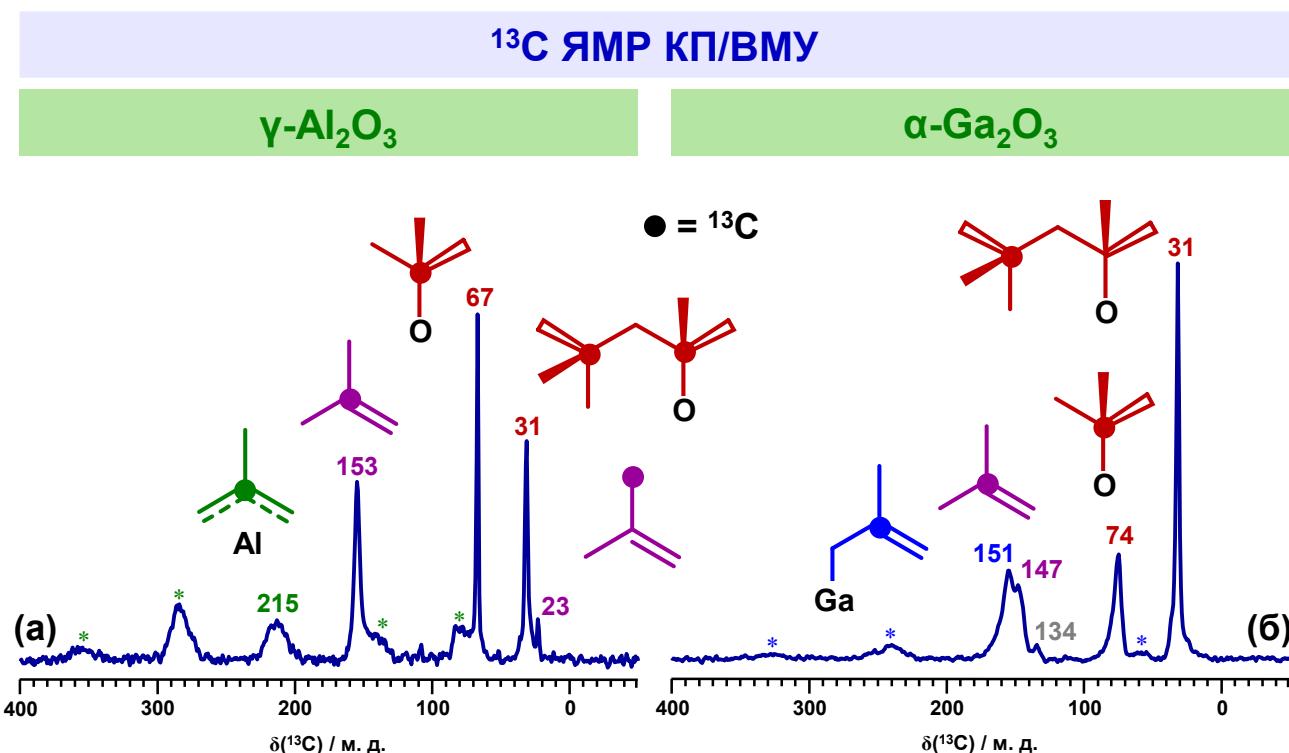


Рисунок 109 – Спектры ЯМР КП/ВМУ на ядрах ^{13}C изобутена, адсорбированного на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (а) и $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (б) при температуре 298 К; в качестве реагента использовали ($2\text{-}^{13}\text{C}$)изобутен, содержащий селективную метку углерода-13 в группе $>\text{C}=$; боковые полосы вращения обозначены символом *

Видно, что исходный бутен-1 сразу же изомеризуется в цис- и транс-бутен-2, которые проявляются в спектрах сигналами на 11 ($-\text{CH}_3$, цис-изомер), 17 ($-\text{CH}_3$, транс-изомер) и 128 ($-\text{CH}=$) м. д. Обнаруженные алкокси- и аллильные частицы образуются уже из бутена-2. Аналогичная картина наблюдается и для бутена-1, адсорбированного на $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (Рисунок 108в,г). Алкен быстро изомеризуется в бутен-2, но из возможных поверхностных интермедиатов обнаруживаются только втор-бутокси-частицы с характерными сигналами на 75 ($\text{O}-\text{CH}<$) и 34 ($-\text{CH}_2-$) м. д., при этом соответствующие сигналы от метильных групп алкокси-частиц дают вклад в области 20–40 м. д. (Рисунок 108в), где их нельзя надёжно определить из-за перекрывания с другими сигналами от олигомерных алкенов. Осуществление реакции олигомеризации бутена можно определить по характерным сигналам на 113, 120, 135 и 140 м. д. от непредельных фрагментов в составе более высокомолекулярных алкенов.

Рисунок 109 показывает спектры ^{13}C ЯМР КП/ВМУ изобутена на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (в качестве реагента на момент проведения экспериментов был доступен только (2- ^{13}C)изобутен). Исходный алкен даёт сигнал на 153 или 147 м. д. ($>\text{C}=$), при этом в спектре также видны сигналы от метильных (23 м. д.) и метиленовой (108 м. д.) групп изобутена с естественным содержанием углерода-13. Поверхностные частицы на оксидах алюминия обнаружаются по сигналам на 215 и 67 м. д., которые принадлежат С-2 атомам 2-метилаллила со структурой η^3 [192, 800] и трет-бутокси-частиц [582], соответственно. Для оксида галлия(III) наблюдаются сигналы на 74 м. д. от трет-бутокси-частиц и на 151 м. д. от 2-метилаллила со структурой η^1 . Также в спектрах виден сигнал на 31 м. д., который можно отнести к четвертичному атому углерода димерной алкокси-частицы, как показывает Рисунок 109.

* * *

Итак, в результате экспериментов, проведённых с помощью метода ЯМР КП/ВМУ на ядрах ^{13}C для $\text{C}_3\text{--C}_4$ алкенов, адсорбированных на оксидах цинка, алюминия и галлия(III), получены спектроскопические характеристики различных поверхностных углеводородных частиц. Обнаружены и идентифицированы аллильные комплексы, имеющие структуры η^1 (σ -аллил), η^1, η^2 (σ,π -аллил) и η^3 (π -аллил), и алкокси-частицы. Такие поверхностные интермедиаты образуются из алкенов в результате либо диссоциации связи C--H в метильных группах на парных центрах $\text{M}^{\text{n}+}\text{--O}^{2-}$, либо протонирования связи C=C при взаимодействии с группами M--O(H)--M . Впервые обнаружено образование из алкенов не только аллильных комплексов, но и алкокси-частиц на поверхности оксидов. Впервые надёжно установлена структура наблюдаемых аллильных частиц для каждого случая.

5.2 Немодифицированный цеолит H-ZSM-5

Сравнительно большое количество работ , например [45-47, 54, 56, 58, 59, 64, 67, 68, 70, 389, 681, 801], посвящено изучению превращения алканов на немодифицированных цеолитах (Н-форма) с помощью спектроскопических методов. Однако имеющиеся в литературе данные представляются фрагментированными, поскольку для их получения использовались разные экспериментальные условия и подходы. Для ряда случаев можно отметить, что интерпретация спектральных характеристик является неоднозначной и даже спорной. Для целей настоящей диссертационной работы важным моментом является сравнение характера наблюдаемых превращений алканов на немодифицированных и металлсодержащих цеолитах. В связи с этим в рамках данной работы проведено исследование с использованием методов ИКС и ^{13}C ЯМР ВМУ интермедиатов и продуктов превращения пропилена (регент – (3- ^{13}C)пропилен) на цеолите H-ZSM-5 (образец MFI-1, Таблица 1) в условиях, сопоставимых с условиями проведения экспериментов для металл-модифицированных образцов. Представленные результаты опубликованы и подробно обсуждаются в работе [198].

Рисунок 110 показывает спектры ^{13}C ЯМР КП/ВМУ и ЯМР ВМУ для пропилена, адсорбированного на цеолит H-ZSM-5. Исходный алкан не наблюдается в спектрах, поскольку олигомеризуется уже при температуре 296 К. Об этом свидетельствуют сигналы на 13, 22–24 и 33 м. д. от метильных и метиленовых групп и в области 135 м. д. от фрагментов >C=C< , которые соответствуют более высокомолекулярным алканам [582, 723]. При повышении температуры до 423–573 К в спектрах появляются характерные сигналы на 155 (С-2) и 243 (С-1, С-3) м. д. и на 147 (С-2) и 249 (С-1, С-3) м. д., которые принадлежат 1,2,3- trimethylcyclpentenильному и 1,3-dimethylcyclpentenильному катионам, соответственно [82, 760]. Сигналы на 23 и 10 м. д. относятся к метильным группам, а сигнал на 48 м. д. к С-4 и С-5 атомам указанных ЦПК. Как описано во Введении ЦПК являются предшественниками ароматических углеводородов. При температурах ≥ 523 К происходит образование ароматических соединений, простых (БТК) и полициклических. Атомы углерода ароматических колец имеют сигналы на 130 и 140–150 м. д., а метильных групп – на 20 м. д. [582]. Одновременно с этим наблюдается образование существенных количеств лёгких алканов: 13 и 26 м. д. от н-бутана, 24 м. д. от изобутана, на 16 и 17 м. д. от пропана, на 6 м. д. от этана и на –8 м. д. от метана [582].

Рисунок 111 показывает ИК-спектры пропилена на цеолите H-ZSM-5. Таблица 16 содержит отнесение наблюдаемых полос поглощения к интермедиатам и продуктам превращения пропилена. Поскольку на получение ИК-спектра требуется существенно меньше времени

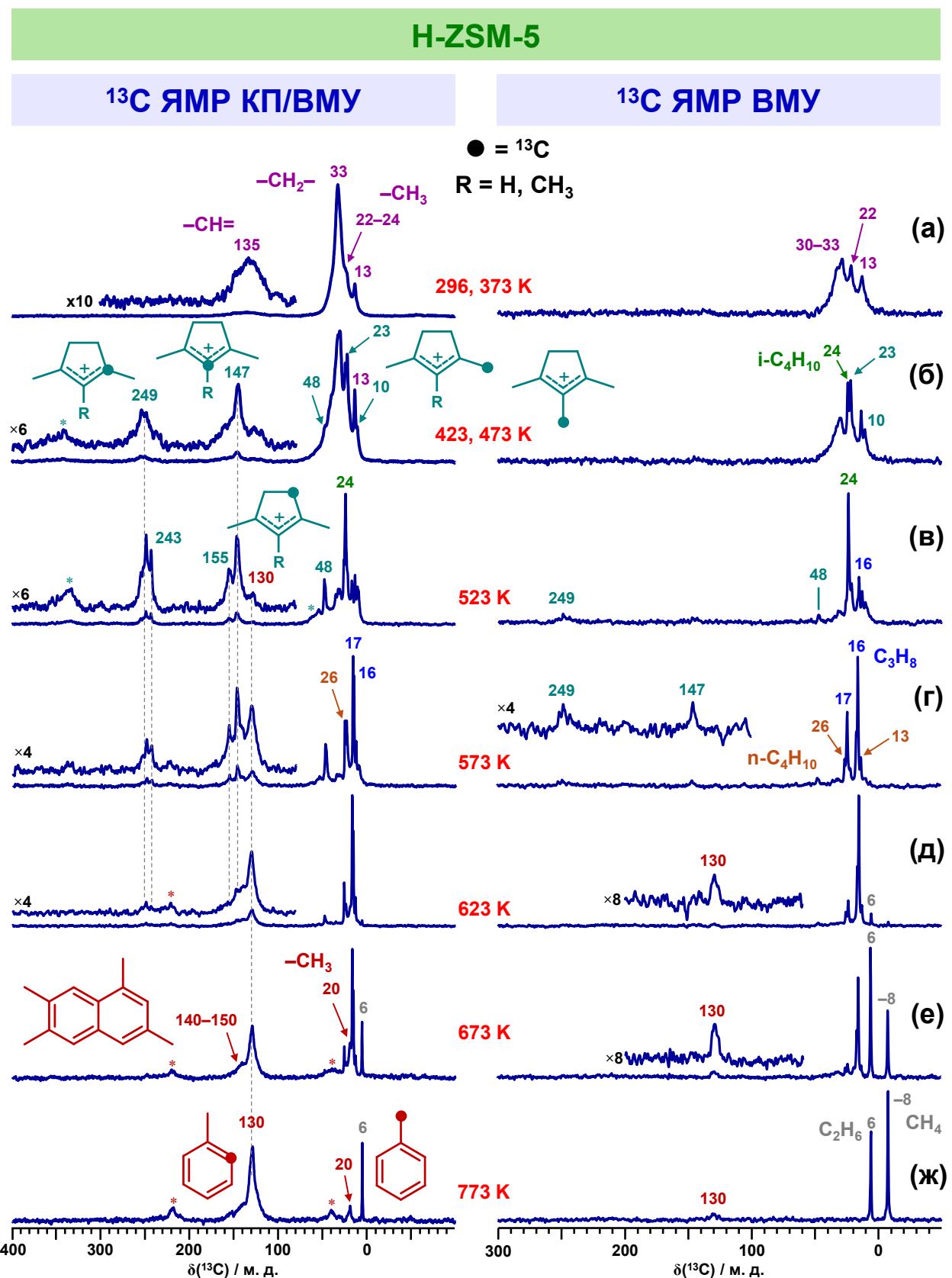


Рисунок 110 – Спектры ЯМР КП/ВМУ (слева) и ЯМР ВМУ (справа) на ядрах ^{13}C пропилена, адсорбированного на цеолит H-ZSM-5, при 296 К (а) и после прогрева при 373–773 К (а–ж) в течение 5 мин; в качестве реагента использовали ($3\text{-}^{13}\text{C}$)пропилен, содержащий селективную метку углерода-13 в метильной группе; боковые полосы вращения обозначены символом *

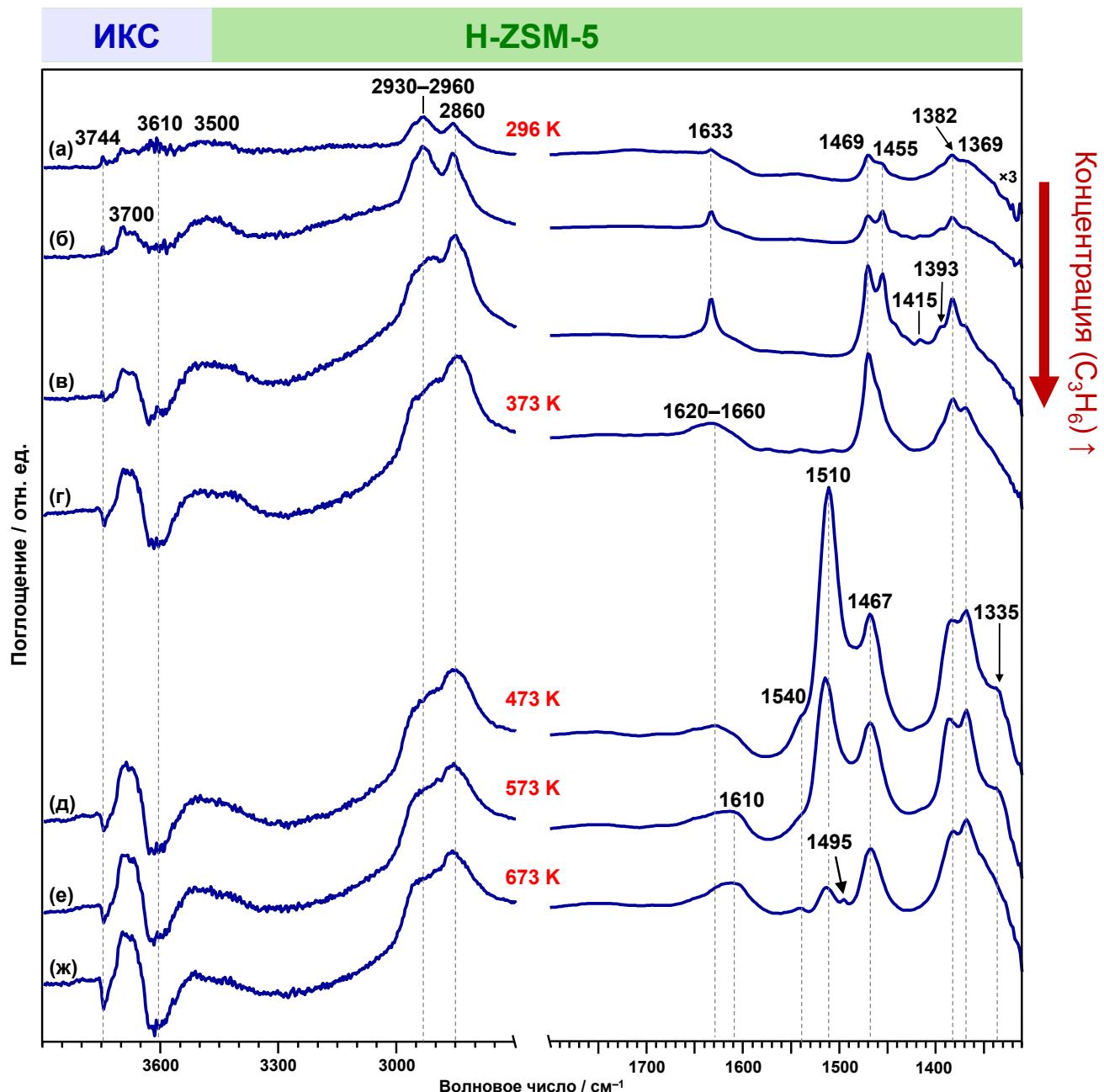


Рисунок 111 – ИК-Фурье спектры пропилена, адсорбированного на цеолит H-ZSM-5; при температуре 296 К на цеолит последовательно адсорбировали несколько доз алкена: 100 (а), 330 (б) и 940 (в) $\mu\text{моль}/\text{г}$; далее образец прогревали при 373 К (г), 473 (д), 573 К (е) и 673 К (ж) в течение 5 мин; представлены разностные спектры, полученные в результате вычитания спектра исходного чистого цеолита

Таблица 16 – Отнесение полос поглощения при определённых волновых числах ω (см^{-1}) в ИК-спектрах пропилена на цеолите H-ZSM-5

$\omega / \text{см}^{-1}$	Соединение	Группа	Мода	Ссылка
1415	π -Комплекс	=CH ₂	$\delta(\text{CH}_2)$	[534]
1455	пропилена с БКЦ	–CH ₃	$\delta_a(\text{CH}_3)$	
1633		–C(H)=CH ₂	$\nu(\text{C}=\text{C})$	[45, 534]
1369	Олигомерные алкены	–CH(CH ₃) ₂ , –C(CH ₃) ₃	$\delta_s(\text{CH}_3)$	[441]
1382		–CH ₃ , –CH(CH ₃) ₂ , –C(CH ₃) ₂ –		
1393		–C(CH ₃) ₃		
1467, 1469		–CH ₃ , –CH ₂ –	$\delta_a(\text{CH}_3),$ $\delta(\text{CH}_2)$	
1620–1660		>C=C<	$\nu(\text{C}=\text{C})$	
2860	Алкены	–CH ₃ , –CH ₂ –	$2\delta_a(\text{CH}_3),$ $\nu_s(\text{CH}_3),$ $\nu_s(\text{CH}_2)$	[441, 534]
2930–2960			$\nu_s(\text{CH}_3),$ $\nu_a(\text{CH}_3),$ $\nu_a(\text{CH}_2)$	
1510	ЦПК	[>C=C(H/CH ₃)–C<] ⁺	$\nu_a(\text{C}=\text{C}-\text{C})$	[88]
1495	БТК	Атомы кольца	$\nu(\text{C}=\text{C})$	[441, 758, 759]
1610				
1320–1360	ПАУ	Атомы кольца	$\nu(\text{C}=\text{C})$	[441, 758, 802]
1540				

(≤ 10 мин) по сравнению со спектром ^{13}C ЯМР КП/ВМУ (≥ 16 ч), методом ИКС можно обнаруживать короткоживущие частицы и молекулы. Например, в данном случае наблюдается исходный пропилен: полоса на 1633 см^{-1} относится к валентным колебаниям связи $\text{C}=\text{C}$ ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$) в π -комплексе алкена с БКЦ [45]. Об образовании π -комплекса говорит сдвиг данной полосы в красную область относительно газообразного пропилена (1652 см^{-1} [803]). Одновременно в области валентных колебаний групп ОН $3800\text{--}3300 \text{ см}^{-1}$ наблюдается уширение и сдвиг в красную область полосы валентного колебания групп Si–O(H)–Al (ν_{OH} , 3610 см^{-1}) вследствие взаимодействия БКЦ с пропиленом. При температуре 296 К также видны полосы поглощения, характерные для олигомерных алканов. В частности, полосы на 1369 и 1393 см^{-1} относятся к деформационным колебаниям δ_{CH} в изопропильных и трет-бутильных фрагментах в составе разветвленных олигомерных алканов [441]. Набор перекрывающихся полос $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ на $1620\text{--}1660 \text{ см}^{-1}$ также принадлежит олигомерам пропилена [441]. Повышение температуры до 373 К приводит к исчезновению полосы поглощения от π -комплекса пропилена и росту интенсивности полос от олигомерных алканов. При 473 К в ИК-спектре наблюдается интенсивная характеристическая полоса поглощения на 1510 см^{-1} , которая относится к валентному колебанию (ν_{CCC}) алкил-замещенных ЦПК [88]. Однако по данным метода ИКС нельзя надёжно установить строение обнаруженных ЦПК, например определить число метильных заместителей. Именно поэтому совместное применение методов ЯМР и ИКС предоставляет наиболее полную информацию о происходящих превращениях на поверхности цеолитных катализаторов. С дальнейшим увеличением температуры (≥ 573 К) происходит образование ароматических углеводородов: колебательные полосы БТК наблюдаются на 1610 и 1495 см^{-1} [441, 758, 759], а слабые полосы на 1540 и $1320\text{--}1360 \text{ см}^{-1}$ принадлежат конденсированным ароматическим углеводородам [758].

Видно, что данные методов ^{13}C ЯМР КП/ВМУ и ИКС дополняют друг друга и дают максимально детальное представление о превращении алканов на немодифицированных цеолитах, что рассмотрено на примере пропилена на H-ZSM-5. Сделанные наблюдения находятся в полном соответствии с описанными выше механизмами олигомеризации и сопряженной полимеризации алканов (Рисунок 2 и Рисунок 3). Основными стадиями превращения являются: (1) адсорбция пропилена на БКЦ с образованием π -комплекса, протонирование связи $\text{C}=\text{C}$ и последующая олигомеризация с участием либо карбениевых ионов, либо поверхностных алкокси-частиц, (2) сопряжённая полимеризация при повышении температуры, ведущая к образованию лёгких алканов и ароматических углеводородов. Ключевые интермедиаты сопряжённой полимеризации – алкил-замещенные циклопентениильные катионы.

5.3 Cu-содержащий цеолит ZSM-5

Имеющиеся в литературе данные [172, 173] указывают на промотирование реакций дегидрирования и ароматизации пропана при введении меди в цеолиты, что выражается в высокой селективности по бензолу и низком выходе малых алканов. Это указывает на изменение механизма превращения по сравнению с немодифицированными цеолитами. Похожие результаты получены для превращения этилена на Cu/ZSM-5 [171]. Промотирующий эффект объясняется способностью медных центров сильно взаимодействовать с молекулами алkenов. Возможность такого взаимодействия подтверждается ИК-спектроскопическими данными, согласно которым наблюдается значительный сдвиг частоты колебания $\nu(C=C)$ при адсорбции алkenов на Cu-модифицированные цеолиты [179, 804]. Более детального понимания как действуют медные центры в цеолитах не существует. Предполагается, например, образование аллильных интермедиатов [172], которые, однако, до сих пор не обнаружены. Также можно отметить, что медьсодержащие цеолиты способны окислять, не только метан в метanol, но и бензол в фенол [805]. В связи с этим возникает вопрос, будут ли такие катализаторы активны в реакции окисления лёгких алkenов, например пропилена. В некоторых работах [174-176] показано, что такие катализаторы как Cu/SiO₂, CuO_x/SiO₂, Cu-ZSM-5, действительно, способны окислять пропилен, но полученных данных недостаточно для однозначных выводов о механизме превращения. Таким образом, соответствующие исследования являются актуальными с фундаментальной и практической точек зрения.

В рамках данной диссертационной работы была поставлена задача изучить механизм превращения пропилена на медьсодержащих цеолитах ZSM-5. В разделе представлены результаты соответствующего исследования, которое проводили для цеолитов Cu²⁺/H-ZSM-5 и CuO/H-ZSM-5 (раздел 1.2.1, серия MFI-2) методами ЯМР ВМУ на ядрах ¹³C и ИК-Фурье спектроскопии. Для экспериментов методом ЯМР в качестве реагентов использовали (3-¹³C)пропилен ($H_2C=CH-^{13}CH_3$) и (2-¹³C)пропилен ($H_2^{13}C=CH-CH_3$), содержащие селективную метку углерода-13 в положении С-3 и С-2, соответственно. Получено, что с точки зрения ЯМР- и ИК-спектров картина превращения алкена не зависит от типа центров присутствующих в цеолите, ионы Cu²⁺ или оксо-кластеры $[Cu_3(\mu-O)_3]^{2+}$. Причина этого обсуждается в разделе 5.3.2. Поэтому далее будут описаны только результаты для цеолита Cu²⁺/H-ZSM-5, а результаты для цеолита CuO/H-ZSM-5 можно найти в работе [220].

5.3.1 Интермедиаты и продукты превращения пропилена

Рисунок 112 показывает спектры ¹³C ЯМР КП/ВМУ для превращения пропилена на цеолите Cu²⁺/H-ZSM-5 при температурах 296–773 К. Исходный алкан при адсорбции на цеолит,

содержащий ионы Cu²⁺, при 296 К имеет сигналы на 19, 88 и 112 м. д., которые соответствуют функциональным группам –CH₃, =CH₂ и –CH= . Описываемые спектры кардинально отличаются от случая пропилена на цеолите H-ZSM-5 (Рисунок 110), что указывает на влияние медьсодержащих центров на механизм превращения. Также можно отметить два интересных наблюдения. Во-первых, из полученных спектров видно, что связь C=C в пропилене перемещается, поскольку для (3-¹³C)пропилена видно сразу два сигнала, относящихся к метке ¹³C в группах –CH₃ и =CH₂. Напомним, что изомеризация положения двойной связи наблюдается для алканов, адсорбированных на оксидах металлов (раздел 5.1), и осуществляется с участием аллильных интермедиатов. Во-вторых, величины химического сдвига для сигналов от групп =CH₂ и –CH= пропилена на цеолите Cu²⁺/H-ZSM-5 значительно отличаются от физически адсорбированного алкена на цеолитах и оксидах металлов (110–117 м. д. для =CH₂ и 132–141 м. д. для –CH=) [193, 806]. В рассматриваемом случае сигналы функциональных групп сдвигаются в сильное поле на 20–29 м. д., что говорит об увеличении электронной плотности на фрагменте C=C молекулы пропилена. Подобное явление можно описать как образование π-комплекса пропилена с медными центрами, причём обратное донирование d-электронов меди на разрыхляющие π*-орбитали пропилена, вероятно, преобладает над прямым донированием π-электронов пропилена на свободные d-орбитали меди [807, 808]. В спектрах при 296–473 К обнаружаются слабые сигналы на 13, 32 и 39 м. д., которые принадлежат олигомерным алканам [582], что свидетельствует о протекании на небольшую глубину реакции олигомеризации. Это является нехарактерным для цеолитов, имеющих БКЦ в своём составе (раздел 5.2). Это свидетельствует о влиянии медных центров, которые стабилизируют алкан в виде π-комплекса, что предотвращает его быструю олигомеризацию на БКЦ.

Повышение температуры до 573 К приводит к появлению новых сигналов. Например, виден характерный сигнал на 200 м. д., принадлежащий карбонильным группам насыщенных и ненасыщенных альдегидов и кетонов [582]. Сигнал на 176 м. д. принадлежит поверхностным формиатным частицам [637], а сигнал на 50 м. д. свидетельствует об образовании метокси-частиц [254, 567, 631] и/или π-аллилов [192]. Интерпретация сигналов на 130, 145 и 95–100 м. д. является непростой задачей. Подобные сигналы характерны как для σ,π-аллильных частиц, так и для олигомерных алканов и продуктов окисления пропилена [192, 193, 196, 809]. При 523–773 К на цеолите Cu²⁺/H-ZSM-5 образуется и накапливается CO₂, имеющий сигнал на 125 м. д. в спектрах ¹³C ЯМР ВМУ, с которыми можно ознакомиться в работе [220]. При температуре 673 К начинается перемешивание метки ¹³C между C-1 и C-2 положениями в π-комплексе пропилена: в спектре (3-¹³C)пропилена наблюдается сигнал на 112 м. д., а в спектре (2-¹³C)пропилена – сигналы на 88 и 19 м. д. Конечными продуктами превращения пропилена при 773 К являются ароматические

углеводороды БТК, которые имеют сигналы на 123, 130–140 м. д. от атомов бензольного кольца и 19 м. д. от метильных групп [582]. Спектры ^{13}C ЯМР ВМУ (см. в [220]) также показывают образование этана и метана (6 и –8 м. д., соответственно).

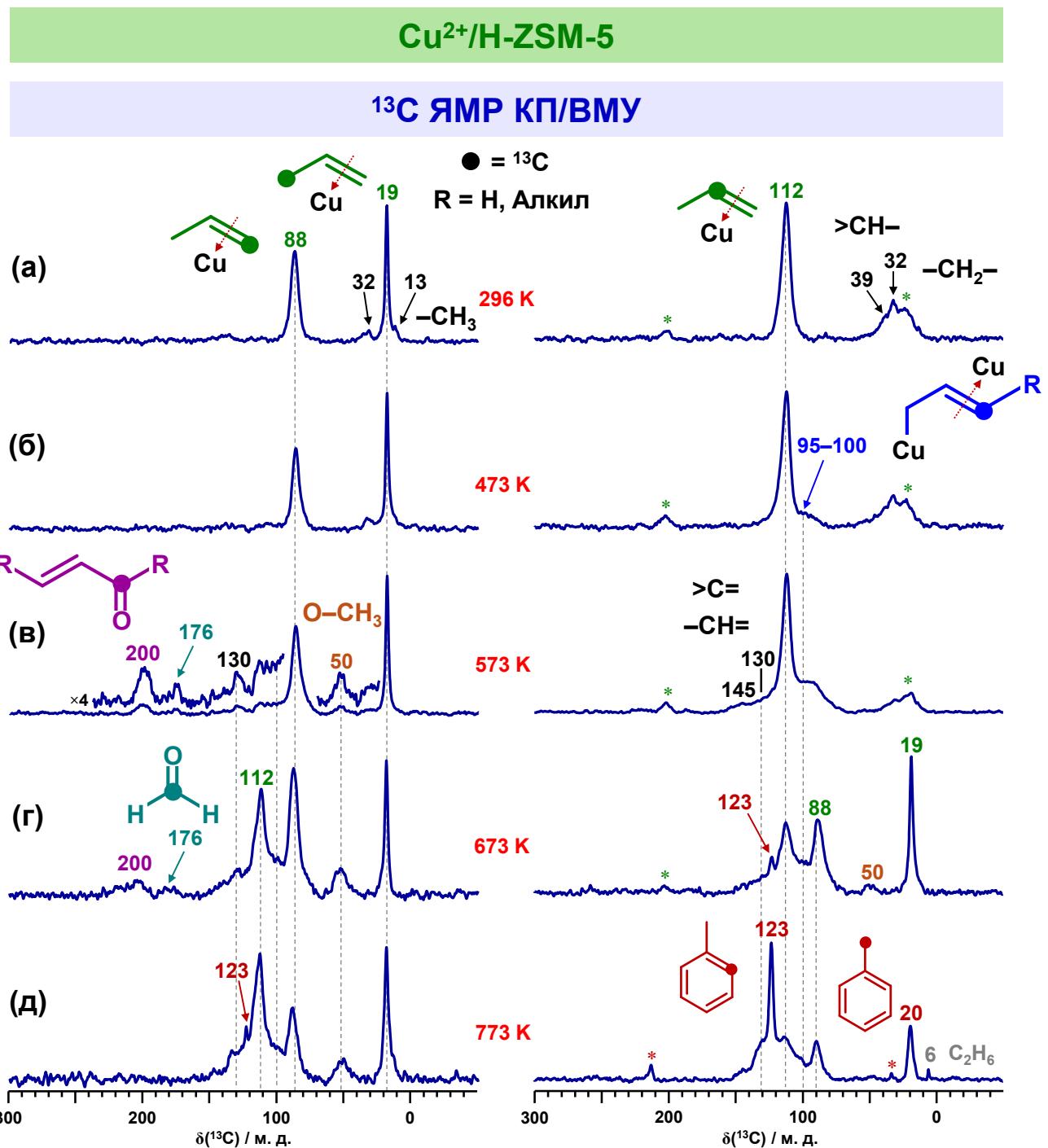


Рисунок 112 – Спектры ЯМР КП/ВМУ на ядрах ^{13}C пропилена, адсорбированного на цеолит $\text{Cu}^{2+}/\text{H-ZSM-5}$, при 296 К (а) и после прогрева при 473 К (б), 573 К (в), 673 К (г), 773 К (д) в течение 5 мин; в качестве реагента использовали ($3-^{13}\text{C}$)пропилен (слева) и ($2-^{13}\text{C}$)пропилен (справа), содержащие селективную метку углерода-13 в группе $-\text{CH}_3$ и $-\text{CH}=$, соответственно; боковые полосы вращения обозначены символом *

Рисунок 113 демонстрирует ИК-Фурье спектры пропилена, адсорбированного на цеолит Cu²⁺/H-ZSM-5 при 296–773 К. Таблица 17 содержит список наблюдаемых полос поглощения при определённых волновых числах и их отнесение к различным функциональным группам в составе интермедиатов и продуктов превращения. Полученные спектры, как и в случае метода ЯМР, отличаются от спектров, наблюдаемых для пропилена на цеолите H-ZSM-5 (Рисунок 111). При

Таблица 17 – Отнесение полос поглощения при определённых волновых числах ω (см⁻¹) в ИК-спектрах пропилена на цеолите Cu²⁺/H-ZSM-5

ω / см ⁻¹	Соединение	Группа	Мода	Ссылка
1379	π -Комплекс пропилена с Си-центрами	–CH ₃	$\delta_s(\text{CH}_3)$	[534, 803]
1406		=CH ₂	$\delta(\text{CH}_2)$	
1430, 1438, 1455		–CH ₃	$\delta_a(\text{CH}_3)$	
1545, 1567		–C(H)=CH ₂	$\nu(\text{C}=\text{C})$	[173, 174, 178, 179]
1505	Аллилмедные частицы	[>C=C(H)–C<] [–]	$\nu_a(\text{C}=\text{C–C})$	[756, 793, 810]
1611	Олигомерные алкены	>C=C<	$\nu(\text{C}=\text{C})$	[441]
1580–1680	Карбонильные соединения, олигомеры пропилена	>C=O, >C=C<	$\nu(\text{CO}), \nu(\text{C}=\text{C})$	[179]
1625	БТК	Атомы кольца	$\nu(\text{C}=\text{C})$	[441, 758, 759]
1467		–CH ₃	$\delta_a(\text{CH}_3)$	
1540	Полициклические	Атомы кольца	$\nu(\text{C}=\text{C})$	
1385	ароматические углеводороды		$\nu(\text{C–C})$	
2157, 2109	CO	C=O	$\nu(\text{CO})$	[811-813]
2855	π -Комплекс пропилена с Си-центрами	–CH ₃	$2\delta_a(\text{CH}_3)$	[534, 803]
2920–2930	Си-центрами и олигомеры пропилена		$\nu_s(\text{CH}_3)$	
2960–2970			$\nu_a(\text{CH}_3)$	
3000	π -Комплекс пропилена с Си-центрами	–C(H)=CH ₂	$\nu_s(\text{CH}_2), \nu(\text{CH})$	

температуре 296 К в ИК-спектрах для цеолита Cu²⁺/H-ZSM-5 хорошо заметны полосы, относящиеся к деформационным колебаниям групп =CH₂ и –CH₃ исходного алкена [534], при этом полоса от валентного колебания связи C=C ν(C=C) не обнаруживается ни на 1653 см⁻¹ как для газообразного пропилена [803], ни на 1634–1640 см⁻¹ как для пропилена, адсорбированного на оксид кремния или цеолит Na-Y [534]. В спектре присутствуют полосы на 1505, 1545 и 1567 см⁻¹. В работах [173, 174, 178, 179] полосы на 1540–1575 см⁻¹ наблюдались для пропилена на медьсодержащих цеолитах и были отнесены к π-комплексам пропилена с медными центрами. Аналогичное отнесение можно сделать для полос наблюдаемых на 1567 и 1545 см⁻¹ (Рисунок 113), которые, вероятно, связаны с ионами Cu²⁺ и Cu⁺, причём последние могут образовываться в результате восстановления центров Cu²⁺ при их взаимодействии с молекулами алкена [429, 814]. Полоса поглощения на 1505 см⁻¹ характерна для аллильных соединений анионной [756, 793, 810] или катионной [88] природы и, в таком случае, соответствует колебательной mode ν_a(C–C=C). Важно отметить, что ЦПК также имеют полосу в данной области спектра [88, 801], однако, как показано выше, такие интермедиаты образуются при температурах ≥ 473 К и хорошо обнаруживаются методом ЯМР. В случае цеолита Cu²⁺/H-ZSM-5 полоса на 1505 см⁻¹ наблюдается

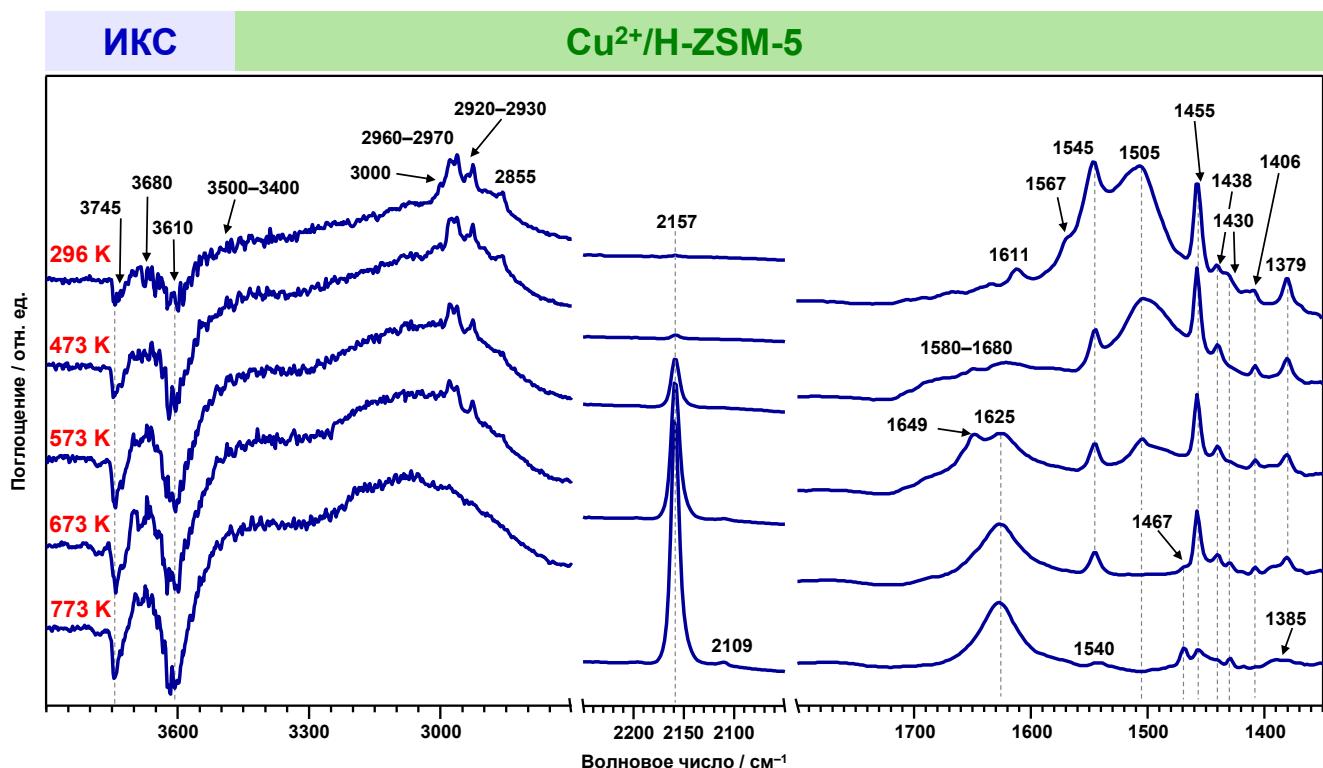


Рисунок 113 – ИК-Фурье спектры пропилена, адсорбированного на цеолит Cu²⁺/H-ZSM-5, при температуре 296 К и после прогрева при 473–773 К в течение 5 мин; представлены разностные спектры, полученные в результате вычитания спектра исходного чистого цеолита

уже при 296 К, и при повышении температуры её интенсивность падает, при этом метод ЯМР не показывает сигналов, относящихся к ЦПК (Рисунок 112). Таким образом, единственным возможным вариантом отнесения полосы поглощения на 1505 см^{-1} являются анионные аллилмедные частицы. Отметим, что такие частицы не обнаружены методом ^{13}C ЯМР КП/ВМУ, если не принимать в расчёт сигнал на 50 м. д., отнесение которого к π -аллилмеди является неоднозначным. По-видимому, это связано с парамагнитным влиянием центров Cu^{2+} , которое приводит к сдвигу и уширению соответствующих сигналов и делает невозможным их надёжное детектирование.

Повышение температуры до 473–573 К приводит к появлению широких перекрывающихся полос на $1580\text{--}1680\text{ см}^{-1}$, которые свидетельствуют об образовании олигомерных алканов и продуктов окисления пропилена. Например, характерным положением полосы $\nu(\text{C=O})$ для карбонильной группы в составе кетонов и альдегидов является $1720\text{--}1730\text{ см}^{-1}$, которое, однако, может сдвигаться в область $1670\text{--}1690\text{ см}^{-1}$ по причине возмущения соответствующего колебания [815], что наблюдается для случаев сопряжённых ненасыщенных карбонильных соединений и/или взаимодействующих с медными центрами. Олигомерные алканы имеют полосу $\nu(\text{C=C})$ на $1580\text{--}1680\text{ см}^{-1}$ [179, 815]. Изменение ИК-спектра показывает, что с повышением температуры реакции интенсивность полос поглощения карбонильных и олигомерных соединений растёт, а интенсивность полос поглощения, относящихся к π -комплексам пропилена и аллилмедным частицам, снижается. Осуществление реакции окисления пропилена подтверждается образованием CO, полосы поглощения которого наблюдаются на $2157\text{ (}^{12}\text{CO)\text{ и }2109\text{ (}^{13}\text{CO)\text{ см}^{-1}}$

Таблица 18 – Анализ продуктов превращения пропилена на цеолите $\text{Cu}^{2+}/\text{H-ZSM-5}$ при температурах 573 и 773 К методом ГХ-МС

Соединение	Относительное количество / %	
	573 К	773 К
Пропан	7,8	20,1
Акролеин	71,9	–
Изопентан	15,4	–
Изопентен	4,9	3,6
Бензол	–	15,5
Толуол	–	60,8

[811-813]. При температурах ≥ 573 К происходит образование ароматических углеводородов, простых, которые идентифицируются по наличию полос поглощения на 1625 и 1467 см⁻¹ [759, 816, 817], и полициклических – полосы поглощения в области 1540 и 1385 см⁻¹ [441, 758, 802].

Следует отметить, что полосы поглощения, соответствующие мостиковым группам Si–O(H)–Al (3610 см⁻¹) и силанольным группам SiOH (3745 см⁻¹), уменьшаются по интенсивности в ходе превращения пропилена, что свидетельствует об их вовлечении в наблюдаемые реакции или адсорбции на них воды, которая образуется в результате окисления пропилена. Валентные $\nu(\text{OH})$ и деформационные $\delta(\text{H}–\text{O}–\text{H})$ колебания молекул воды [764] могут давать вклад в полосы поглощения 3500–3000 и 1650–1600 см⁻¹, соответственно.

Состав продуктов превращения пропилена на цеолите Cu²⁺/H-ZSM-5 при двух температурах, 573 и 773 К, проанализировали с использованием метода ГХ-МС после их экстракции с поверхности цеолита дихлорметаном. Таблица 18 показывает полученные результаты. Согласно данным метода ГХ-МС, основным продуктом превращения при 573 К является акролеин, а при 773 К – бензол, толуол. Помимо этих соединений обнаружены в существенных количествах пропан, изопентан и изопентен, возможные пути образования которых обсуждаются далее.

5.3.2 Механизмы ароматизации и окисления пропилена

Как показывают данные методов ¹³C ЯМР КП/ВМУ и ИКС, характер превращения пропилена на медьсодержащих цеолитах ZSM-5 существенно отличается от реакции на немодифицированном H-ZSM-5. На H-форме цеолита происходит быстрая олигомеризация алкена на БКЦ уже при низких температурах (Рисунок 110, Рисунок 111) [45, 681] и последующая ароматизация с участием ЦПК при повышении температуры. Для цеолитов Cu²⁺/H-ZSM-5 и CuO/H-ZSM-5 показано образование таких характерных интермедиатов и продуктов, как π -комплекс пропилена с медными центрами, аллилмедные частицы, акролеин. Помимо этого, наблюдались формиатные частицы, олигомерные алкены, малые алканы (в небольшом количестве), простые и полициклические ароматические углеводороды, а также изопентан и изопентен, CO и CO₂. Видно, что введение медных центров в цеолит приводит к изменению механизма превращения.

На основании описанных выше результатов можно предположить следующий механизм превращения пропилена (Рисунок 114). Первый этап превращения – адсорбция молекулы пропилена на медных центрах с образованием π -комплекса, стабильного при температурах 296–673 К. На втором шаге происходит диссоциативная адсорбция пропилена на центре Cu²⁺···O⁻

$(\text{Cu}^{2+}-\text{O}^{2-})$ по связи C–H в метильной группе с образованием аллильной частицы. Далее возможно превращение по двум параллельным путям – окисление и ароматизация.

Реакция окисления пропилена в акролеин происходит при температурах до 573 К, включительно. В работах [174, 818, 819] изучали окисление пропилена на различных медьсодержащих катализаторах, и авторы предполагали образование аллильных интермедиатов, однако не получили экспериментальных свидетельств этому. Полученные с помощью метода ИКС результаты свидетельствуют в пользу образования частиц аллилмеди в качестве предшественников акролеина. Окисление аллильных частиц, вероятно, протекает путём встраивания атома кислорода по связи Cu–C. Роль окислителя могут выполнять оксо-кластеры $[\text{Cu}_3(\mu-\text{O})_3]^{2+}$, которые способны окислять метан в мягких условиях [164, 266].

Ароматические углеводороды образуются при температурах ≥ 673 К, при этом они в основном представлены бензолом и толуолом. Как описано выше, модификация цеолитов медными центрами приводит к промотирующему эффекту относительно реакции ароматизации алканов [171]. Такое эффект объясняется вовлечением медных центров в превращение алканов и образованием аллильных интермедиатов [172]. Результаты спектроскопических исследований доказывают образование частиц аллилмеди на поверхности цеолитов $\text{Cu}^{2+}/\text{H-ZSM-5}$ и

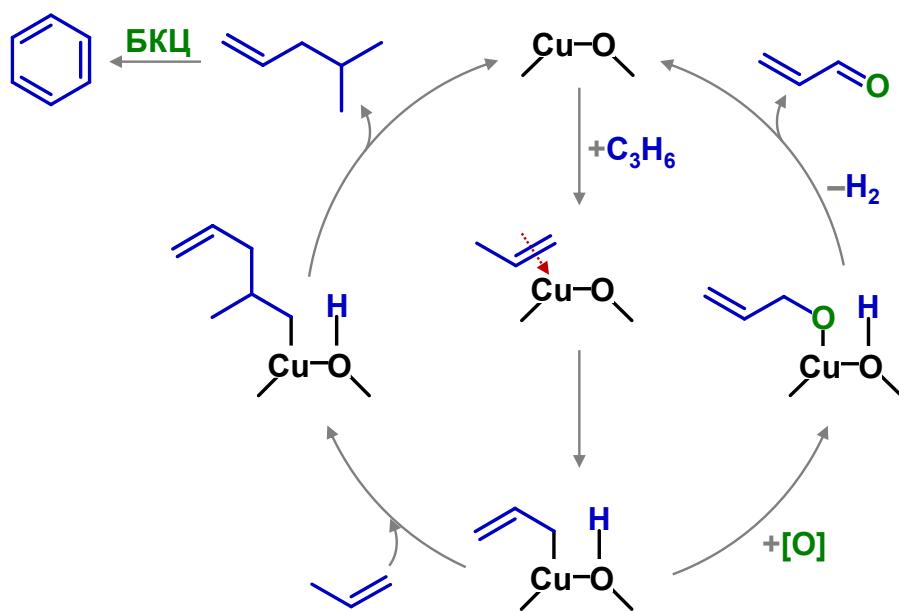


Рисунок 114 – Превращение пропилена на медьсодержащем цеолите ZSM-5, модифицированном ионами Cu^{2+} или оксо-кластерами $[\text{Cu}_3(\mu-\text{O})_3]^{2+}$, которые представлены в общем виде центром $-\text{Cu}-\text{O}-$ ($\text{Cu}^{2+}\cdots\text{O}^-$, $\text{Cu}^{2+}-\text{O}^{2-}$); символ $[\text{O}]$ обозначает окислитель, оксо-кластер $[\text{Cu}_3(\mu-\text{O})_3]^{2+}$, который является донором атома кислорода

CuO/H-ZSM-5. Можно предположить, что эти интермедиаты играют ключевую роль и в реакции олигомеризации, которая, по-видимому, осуществляется по аллильному механизму [24, 172, 190, 191]. На это косвенно указывают следующие сделанные нами наблюдения. Методом ^{13}C ЯМР КП/ВМУ не обнаружены алкокси-частицы, то есть в случае медьсодержащих цеолитов пропилен с БКЦ не взаимодействует, по крайней мере в значительной степени. Напротив, наблюдается образование стабильных π -комплексов пропилена с медными центрами даже при высоких температурах, что говорит о сильном взаимодействии пропилена с медными центрами и, следовательно, о минимальном вкладе БКЦ в олигомеризацию алкена. Тогда можно предположить, что реакция олигомеризации или рост углеводородной цепи происходит посредством встраивания второй молекулы пропилена по связи Cu–C в аллилмедном интермедиате. Подробнее механизм олигомеризации с участием аллильных частиц будет рассмотрен на примере Zn-модифицированных цеолитов (раздел 5.4.2). Механизм дальнейшего превращения олигомерных алканов неясен, но может идти с участием БКЦ по пути дегидроциклизации и образования ароматических углеводородов. Стоит отметить, что методом ИКС показано вовлечение БКЦ в превращение пропилена при высоких температурах, а метод ЯМР фиксирует перемешивание ^{13}C -метки в алкене между C-1 и C-2 позициями [820].

В ходе превращения пропилена наблюдалось образование метана, этана, изопентана и изопентена, которые могут быть продуктами протолитического крекинга олигомерных алканов. При 573–673 К метан образует метокси-частицы, формиат, CO и CO₂, что описано в разделе 3.1.1.

Образцы Cu²⁺/H-ZSM-5 и CuO/H-ZSM-5 превращают пропилен одинаковым образом, что следует из данных методов ^{13}C ЯМР КП/ВМУ и ИКС. Логично в таком случае предположить, что активными являются парные центры Cu²⁺…O[–] (Cu²⁺–O^{2–}), которые отвечают за образование π -комплексов пропилена и аллильных частиц. В случае цеолита Cu²⁺/H-ZSM-5, данные центры представлены ионами Cu²⁺ и атомом кислорода в составе центра Si–O[–]–Al в каркасе цеолита. Для цеолита CuO/H-ZSM-5 парные центры Cu²⁺–O^{2–} находятся в составе оксо-кластера [Cu₃(μ-O)₃]²⁺. Принимая это во внимание, можно понять, почему свойства двух образцов цеолитов настолько похожи. Особая роль оксо-кластеров [Cu₃(μ-O)₃]²⁺, присутствующих в обоих образцах (20 % всей меди в Cu²⁺/H-ZSM-5 и 100 % – в CuO/H-ZSM-5), состоит в окислении аллильных частиц.

В заключении данного раздела отметим, что полученные и описанные результаты показывают, что медьсодержащие цеолиты являются перспективными катализаторами окисления лёгких алканов в непредельные карбонильные соединения и ароматизации в БТК.

5.4 Zn-содержащие цеолиты бета и ZSM-5

Цеолиты, модифицированные цинком, проявляют большую эффективность в ароматизации лёгких алканов и алкенов по сравнению с немодифицированными цеолитами [21, 95]. Улучшение каталитических свойств, как считается [21, 24, 95, 121, 240], связано с бифункциональной природой Zn-содержащих цеолитов. Совместное действие БКЦ и Zn-центров (ЛКЦ) для активации связей C–H [305], возможно, объясняет увеличение скорости дегидрирования алканов, олигомеризации и ароматизации алкенов [92, 93, 144, 241], однако конкретные роли различных центров до сих пор изучаются, в том числе в рамках данной диссертации. Как уже было отмечено, установление механизма олигомеризации лёгких алкенов на металл-модифицированных цеолитах является важной задачей с фундаментальной и практической точек зрения. Накопленные результаты, которые описываются и обсуждаются в Главе 5, позволили понять, что при добавлении металлсодержащих центров в цеолиты механизм превращения алкенов действительно изменяется по сравнению с олигомеризацией на БКЦ (Рисунок 2). Наиболее ярко обнаруженные отличительные черты проявляются для случая цеолитов, модифицированных цинком. Поэтому в данном разделе подробно разбираются результаты исследования превращения C₂–C₄ алкенов на цеолитах бета и ZSM-5, модифицированных цинком. Исследование проводилось с использованием методов ЯМР ВМУ на ядрах ¹³C и ИК-Фурье спектроскопии, а также теории функционала плотности. Кроме того, в ходе этого исследования решалась задача по изучению свойств различных по составу Zn-содержащих центров, ионов Zn²⁺ и оксо-кластеров ZnO, в отношении превращения лёгких алкенов. Представленные результаты опубликованы в работах [209, 213, 214, 216].

5.4.1 Димеризация этилена на цеолите Zn²⁺/ZSM-5

Превращение этилена изучалось на образце Zn²⁺/ZSM-5, с полным замещением БКЦ на ионы Zn²⁺ (серия MFI-1, раздел 1.2.2). Для экспериментов, проводимых с использованием методов ЯМР ВМУ на ядрах ¹³C, в качестве реагента использовали (1-¹³C)этilen, содержащий селективную метку углерода-13 в одной группе =CH₂.

Рисунок 115 показывает спектры ЯМР ВМУ на ядрах ¹H и ¹³C этилена, адсорбированного на цеолит Zn²⁺/ZSM-5, при температурах 296–473 К. В спектрах ¹H ЯМР ВМУ наблюдаются следующие сигналы: 6,6 м. д. от исходного этилена, 4,0 и 1,8 м. д. от гидроксильных групп Si–O(H)–Al и групп Si–OH, 1,2 м. д. от групп –CH₃ и/или –CH₂– [205, 821]. Последний сигнал, вероятно, принадлежит поверхностным углеводородным частицам, которые являются интермедиатами превращения этилена, поскольку при повышении температуры реакции он исчезает из спектра. Сравнение спектра ¹H ЯМР ВМУ этилена при 296 К со спектром чистого

цеолита демонстрирует, что при адсорбции алкена происходит образование групп Si–O(H)–Al и углеводородного фрагмента, предположительно поверхностного интермедиата. В спектрах ^{13}C ЯМР (КП) ВМУ при 296 К виден интенсивный сигнал на 134 м. д., соответствующий этилену. Химический сдвиг данного сигнала, однако, сдвинут в слабое поле относительно сигнала алкена в растворе (123,5 м. д. [582]), что говорит об образовании π -комплекса этилена с ионами Zn^{2+} . В спектре ^{13}C ЯМР КП/ВМУ при 296 К хорошо видны сигналы на 10, 31, 105 и 180 м. д., которые следует отнести к поверхностному интермедиату, имеющему в своём составе четыре неэквивалентных атома углерода и фрагмент C=C. Повышение температуры приводит к увеличению интенсивности сигналов на 13 ($-\text{CH}_3$, цис-изомер), 18 ($-\text{CH}_3$, транс-изомер) и 142 ($-\text{CH}=\text{CH}-$) м. д., которые принадлежат продуктам превращения этилена – цис-бутену-2 и транс-бутену-2 [582], при этом сигналы, принадлежащие интермедиату, из спектров пропадают. Видно, что превращение этилена при 423–473 К идёт селективно по пути димеризации – других продуктов кроме бутена-2 не обнаружено.

Следует подробно рассмотреть обнаруженные сигналы на 10, 31, 105 и 180 м. д. Очевидно, что они принадлежат поверхностному интермедиату димеризации этилена в бутен-2. Однако

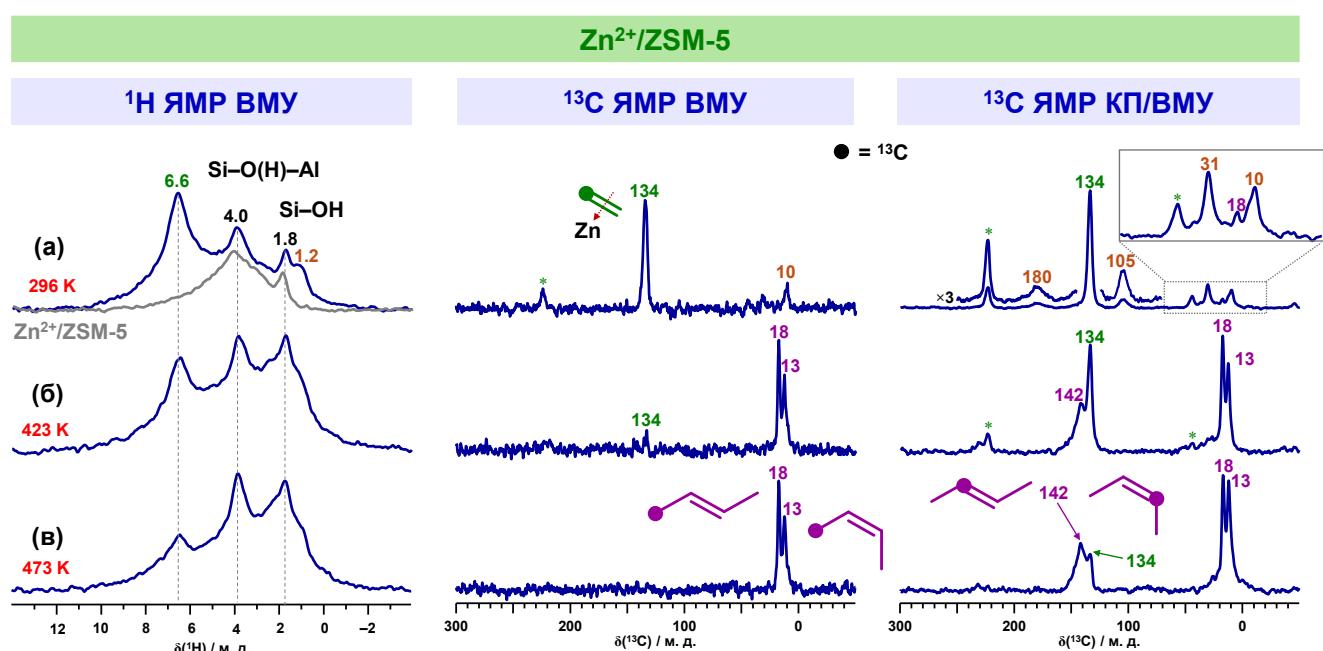


Рисунок 115 – Спектры ЯМР ВМУ на ядрах ^1H и ^{13}C этилена, адсорбированного на цеолит $\text{Zn}^{2+}/\text{ZSM-5}$, при 296 К (а) и после прогрева при 423 К (б) и 473 К (в) в течение 5 мин; в качестве реагента использовали ($1\text{-}^{13}\text{C}$)этилен, содержащий одну метку ^{13}C на молекулу; боковые полосы вращения обозначены символом *; приведён также спектр ^1H ЯМР ВМУ цеолита $\text{Zn}^{2+}/\text{ZSM-5}$ до адсорбции этилена

строение данного интермедиата нельзя установить однозначно по данным метода ЯМР. С уверенностью можно утверждать, что, исходя из величин химического сдвига, в интермедиате есть связи C=C и Zn–C. О присутствии связи Zn–C также косвенно свидетельствует образование дополнительных групп Si–O(H)–Al в ходе превращения этилена, т. е. реакция осуществляется на центрах $Zn^{2+}\cdots O^-$. Наблюдаемые химические сдвиги, с одной стороны, характерны для σ,π -аллила, образующегося из н-бутена на оксиде цинка (Рисунок 106) [193], что указывает на образование бут-2-ен-1-илцинка ($-Zn-CH_2-CH=CH-CH_3$) с внутренней двойной связью. С другой стороны, обнаруженные сигналы соответствуют бис(2-метилаллил)цинку [822], который также имеет структуру σ,π -аллила, что говорит об образовании бут-3-ен-1-илцинка ($-Zn-CH_2-CH_2-CH=CH_2$) с терминальной двойной связью. Рисунок 116 показывает возможные варианты строения интермедиата и отнесение наблюдаемых сигналов к его функциональным группам. Химические сдвиги атомов углерода при двойной связи показывают, что данный интермедиат, при любом варианте строения, должен взаимодействовать фрагментом C=C с некоторым поверхностным центром, например, с близко расположенным БКЦ.

Чтобы уточнить строение интермедиата димеризации этилена провели дополнительный эксперимент методом ИКС. Рисунок 117 показывает ИК-Фурье спектры этилена, адсорбированного на цеолит $Zn^{2+}/ZSM-5$. К исходному алкену относятся полосы поглощения на 1332 cm^{-1} (δ_{CH}), 2989 cm^{-1} (ν_{CH}) и 3087 cm^{-1} (ν_{CH}), соответствующие деформационным и валентным колебаниям связей C–H [533]. Полоса поглощения для валентного колебания связи C=C в этилене $\nu_{C=C}$, наблюдаемая на 1586 cm^{-1} , сдвинута в красную область относительно алкена, находящегося в газообразном (1623 cm^{-1} [533, 534]) или адсорбированном на БКЦ (1612 cm^{-1} [823]) состоянии, что говорит, как и данные метода ^{13}C ЯМР ВМУ, об образовании π -комплекса этилена с центрами Zn^{2+} [177]. Об этом также свидетельствует тот факт, что в спектрах наблюдаются запрещенные по симметрии полосы $\nu_{C=C}$ и δ_{CH} . Важно отметить, что полоса на 3611 cm^{-1} , соответствующая

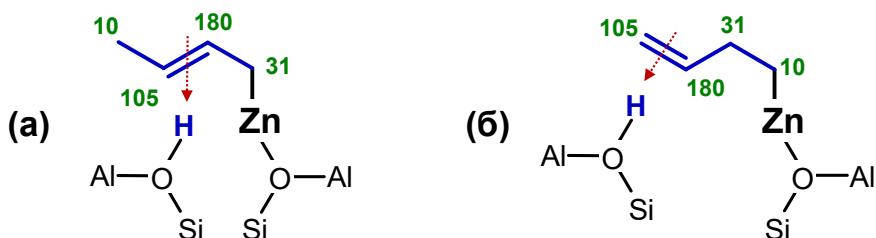


Рисунок 116 – Возможные интермедиаты димеризации этилена на цинкосодержащем цеолите ZSM-5: бут-2-ен-1-илцинк (а) и бут-3-ен-1-илцинк (б); соответствующие химические сдвиги сигналов в спектрах ^{13}C ЯМР КП/ВМУ отмечены зелёным цветом

валентным колебаниям von в группах Si—O(H)—Al (БКЦ), снижается по интенсивности, и в спектре появляется широкая полоса на $3500\text{--}3300\text{ см}^{-1}$, которую можно отнести к H-связанным БКЦ. Такое явление объясняется взаимодействием БКЦ с участниками превращения [45].

Одновременно с этим в спектрах при 296 К видны полосы на 2954 см^{-1} (ν_{CH}), 1637 см^{-1} ($\nu_{\text{C=C}}$), 1458 и 1411 см^{-1} (δ_{CH}), которые можно отнести к поверхностному интермедиату превращения этилена. После прогрева образца при 373 К эти полосы пропадают из спектра, что говорит в пользу их принадлежности к поверхностному интермедиату. Видно, что результаты, полученные методами ЯМР и ИКС, хорошо согласуются, и метод ИКС подтверждает образование интермедиата, который имеет в своём составе фрагмент $\text{C}=\text{C}$. Сравнение спектральных характеристик обнаруженного интермедиата и различных непредельных углеводородов, показывает, что частота колебания связи $\text{C}=\text{C}$ в интермедиате 1637 см^{-1} ($\nu_{\text{C=C}}$) типична для бутена-1 [71], а частоты 2954 , 1458 и 1411 см^{-1} характерны для валентных и деформационных колебаний (ν_{CH} , δ_{CH}) фрагментов $-\text{CH}_2-$ и $-\text{CH}=\text{CH}_2$ [441]. В результате можно заключить, что

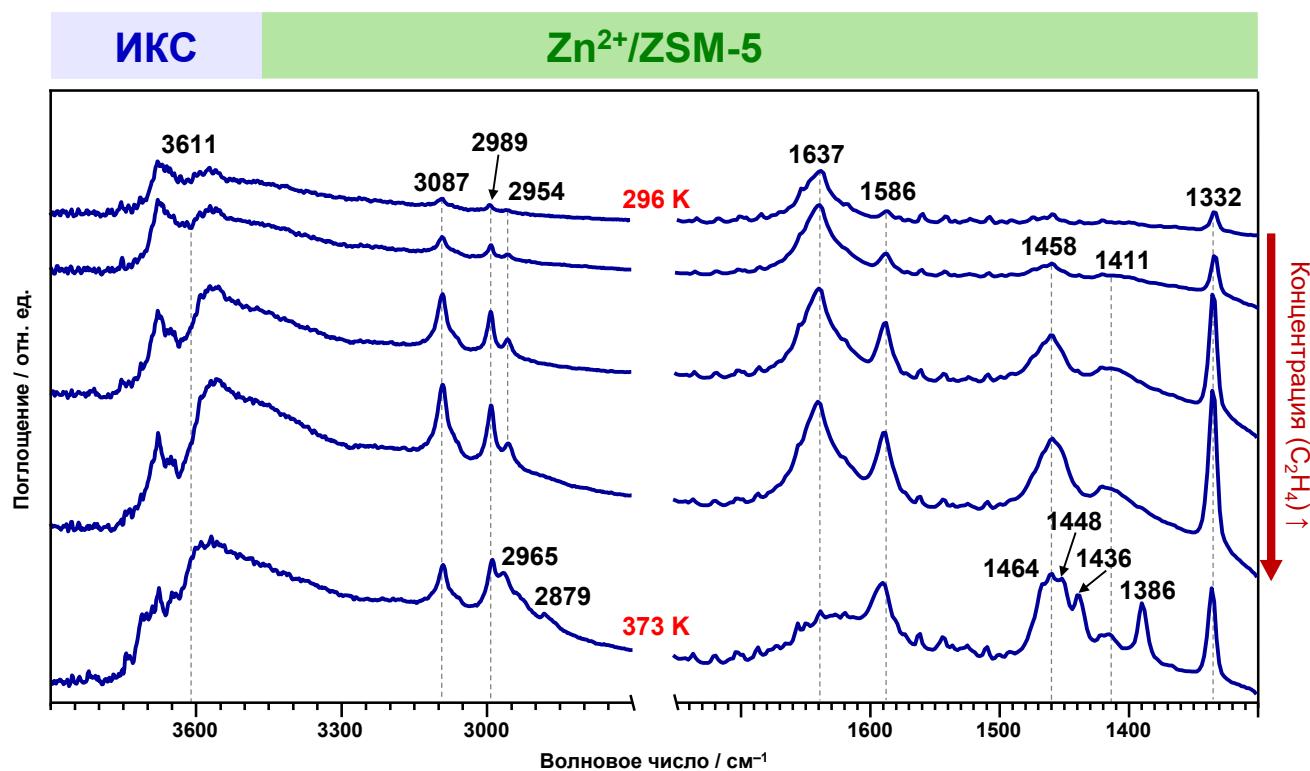


Рисунок 117 – ИК-Фурье спектры этилена, адсорбированного на цеолит $\text{Zn}^{2+}/\text{ZSM-5}$, при температуре 296 К и после прогрева при 373 К в течение 5 мин; на образец цеолита последовательно при 296 К адсорбировали несколько доз этилена до достижения концентрации 50, 100, 300 и 500 $\mu\text{моль}/\text{г}$; представлены разностные спектры, полученные в результате вычитания спектра исходного чистого цеолита

интермедиат димеризации этилена представляет собой углеводородный фрагмент из четырёх атомов углерода с терминальной связью C=C, т. е. бут-3-ен-1-илцинк (Рисунок 116б).

После повышения температуры реакции до 373 К в ИК-спектре появляются полосы поглощения, соответствующие бутену-2. Для более детального анализа полученных результатов записали спектр н-бутена (термодинамическая смесь транс/цис/бутена-1 в соотношении 100:26:4 [771]), адсорбированного на цеолит Zn²⁺/ZSM-5 (Рисунок 118). Таблица 19 приводит отнесение наблюдаемых полос поглощения с учётом литературных данных [534]. Отметим, что, как и для этилена, полосы валентного колебания связи C=C ($\nu_{C=C}$) для бутенов-2 сдвинуты в красную область относительно газообразных алкенов, что говорит об образовании π -комплексов с ионами Zn²⁺. Из данных метода ИКС следует, что бутены являются единственными продуктами превращения этилена при указанных условиях.

Итак, на цеолите Zn²⁺/ZSM-5 происходит селективная димеризация этилена в бутен-2 при 296–473 К. Данные методов ЯМР и ИКС хорошо согласуются и позволяют предположить

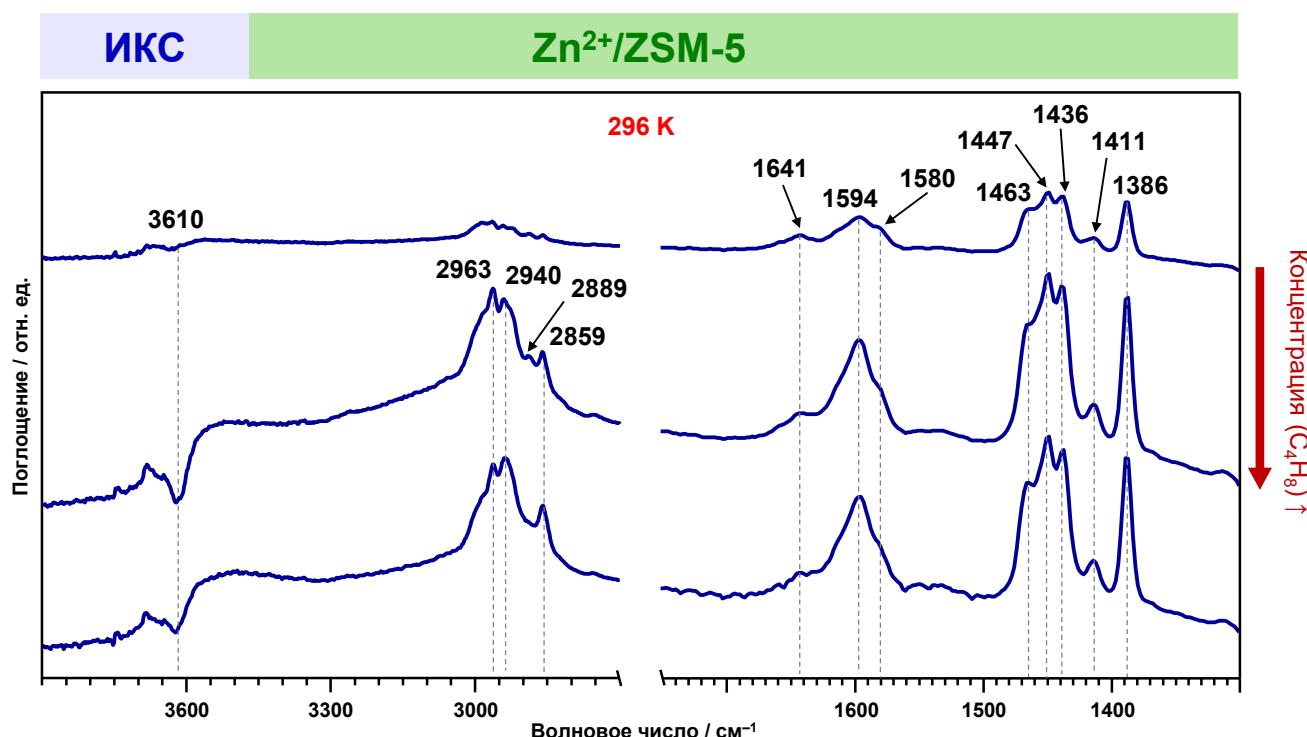


Рисунок 118 – ИК-Фурье спектры н-бутена, адсорбированного на цеолите Zn²⁺/ZSM-5, при температуре 296 К; на образец цеолита последовательно адсорбировали две дозы алкена до достижения концентрации 200 и 500 мкмоль/г, далее образец был выдержан при 296 К в течение 10 минут; представлены разностные спектры, полученные в результате вычитания спектра исходного чистого цеолита

механизм превращения. Обнаружение π -комплексов этилена и бутена-2, а также интермедиата со строением бут-3-ен-1-илцинка говорит в пользу того, что реакция димеризации осуществляется ионами Zn^{2+} . В работах [183, 184, 824, 825] обсуждаются возможные механизмы димеризации этилена на Ni- и Ga-модифицированных цеолитах, принимая во внимание которые, можно предложить два альтернативных пути образования бут-3-ен-1-илцинка (Рисунок 119). Один из вариантов – диссоциативная адсорбция этилена I на центре $Zn^{2+}\cdots O^-$ с образованием частицы винилцинка II. Далее происходит встраивание второй молекулы этилена по связи Zn–C в винилцинке и появление бут-3-ен-1-илцинка IV. Второй путь предполагает адсорбцию двух молекул этилена на одном ионе Zn^{2+} (III) с последующим синхронным раскрытием связей C=C и образованием мостикового интермедиата $-O-(CH_2)_4-Zn-$ (IV), депротонирование которого даёт бут-3-ен-1-илцинк V. Десорбция бут-3-ен-1-илцинка V с центра $Zn^{2+}\cdots O^-$ приводит к образованию бутена-1, который легко изомеризуется в бутен-2 с участием либо БКЦ [826, 827], либо цинксодержащих центров, как это обсуждалось в разделе 5.1.1.

Таблица 19 – Отнесение полос поглощения при определённых волновых числах ω (cm^{-1}) в ИК-спектре н-бутена на цеолите $Zn^{2+}/ZSM-5$ по данным [534]

ω / cm^{-1}	Соединение	Группа	Мода
1386	бутен-1 и бутен-2	$-CH_3$	$\delta_s(CH_3)$
1411	бутен-1	$=CH_2$	$\delta(CH_2)$
1436	бутен-1, бутен-2	$-CH_2-, -CH_3$	$\delta(CH_2), \delta_a(CH_3)$
1447	бутен-1, бутен-2	$-CH_2-, -CH_3$	$\delta(CH_2), \delta_a(CH_3)$
1463	бутен-1, бутен-2	$-CH_3$	$\delta_a(CH_3)$
1580	бутен-2	$-CH=CH-$	$\nu(C=C)$
1594	бутен-2	$-CH=CH-$	$\nu(C=C)$
1641	бутен-1	$-CH=CH_2$	$\nu(C=C)$
2859	бутен-2	$-CH_3$	$2\delta_a(CH_3)$
2889	бутен-1	$-CH_2-$	$\nu_s(CH_2)$
2940	бутен-1, бутен-2	$-CH_2-, -CH_3$	$\nu_s(CH_3), \nu_a(CH_3), \nu_a(CH_2)$
2963	бутен-1, бутен-2	$-CH_3$	$\nu_a(CH_3)$

Имеющиеся данные методов ЯМР ВМУ и ИКС, однако, не дают однозначного ответа на вопрос, какой из путей димеризации этилена на цеолите $Zn^{2+}/ZSM-5$ реализуется. Экспериментально не были обнаружены ни частицы винилицинка **II**, ни интермедиат структуры **V**. По этой причине для установления механизма превращения алкена применили квантовохимические расчёты в рамках теории функционала плотности. Рисунок 120 показывает полученные энергетические профили для двух обсуждаемых путей реакции димеризации этилена в бутен-1. Энергия адсорбции молекулы этилена на ионе Zn^{2+} , эквивалентная энергии образования π -комплекса **I**, равна -114 кДж/моль. Первая стадия по пути (а) (Рисунок 119), диссоциация связи С–Н в этилене с образованием частицы винилцинка **II**, является эндотермической и происходит с энергией активации 136 кДж/моль. Реакция встраивания второй молекулы этилена по связи Zn–C в винилцинке **II** и образования бут-3-ен-1-илцинка **V_A** имеет сравнительно высокий activationный барьер 171 кДж/моль. Для второго пути димеризации (Рисунок 119б) обнаружено, что адсорбция двух молекул этилена на

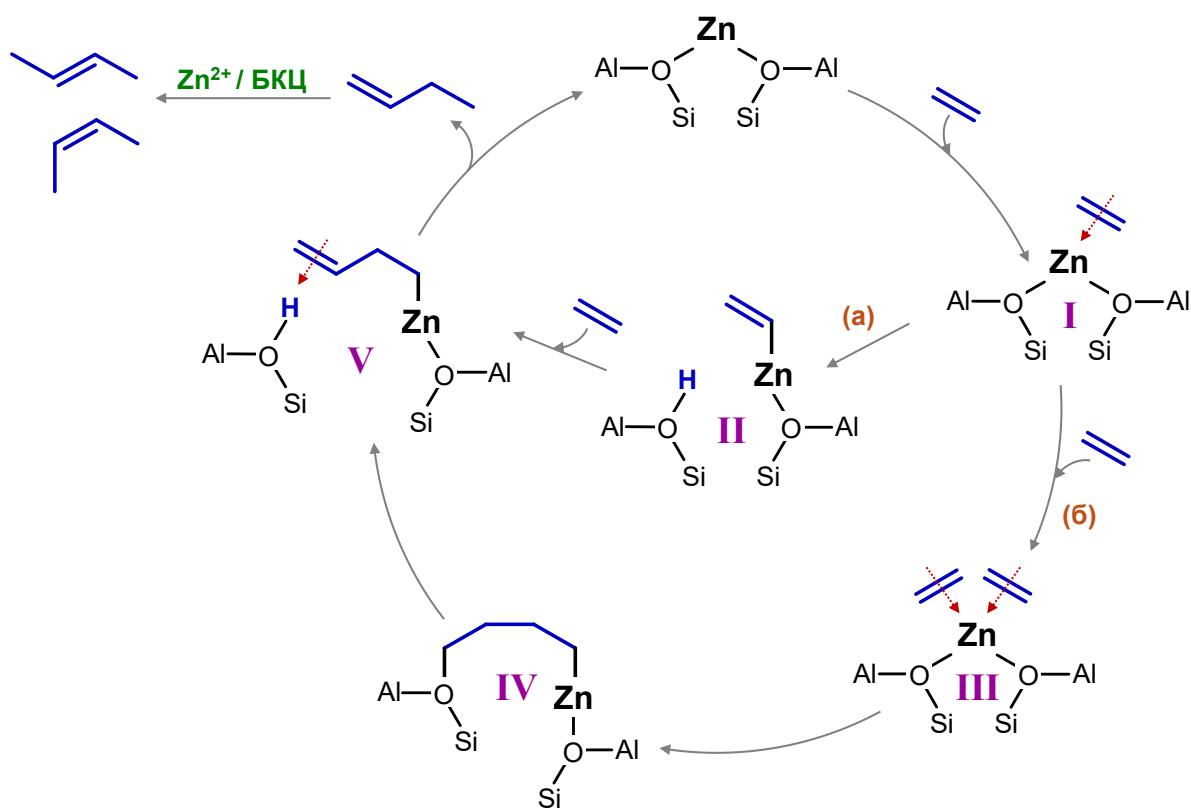


Рисунок 119 – Димеризация этилена на цеолите ZSM-5, модифицированном ионами Zn^{2+} , через образование винилцинковых частиц **II** (а) или мостикового интермедиата **IV** (б); основные участники реакции: π -комплекс этилена с ионом Zn^{2+} (**I**), винилцинк (**II**), π -комплекс молекул этилена с ионом Zn^{2+} (**III**), мостиковый C₄-фрагмент (**IV**), бут-3-ен-1-илцинк (**V_A**)

одном ионе Zn^{2+} (**III**) является термодинамически выгодным вариантом (-167 кДж/моль). Образование мостикового интермедиата **IV** – реакция экзотермическая, имеющая энергию активации 109 кДж/моль. Депротонирование такой частицы **IV** с образованием бут-3-ен-1-илцинка **V_B** должно проходить сравнительно легко: активационный барьер такой реакции составляет 118 кДж/моль. Отметим, что два пути превращения приводят к образованию бут-3-ен-1-илцинка со структурами **V_A** и **V_B**, которые отличаются с точки зрения расположения в канале цеолита $Zn^{2+}/ZSM-5$, что даёт небольшую разницу в их энергии. Завершающий этап обоих путей – десорбция бут-3-ен-1-илцинка с образованием π -комплекса бутена-1 с активационным

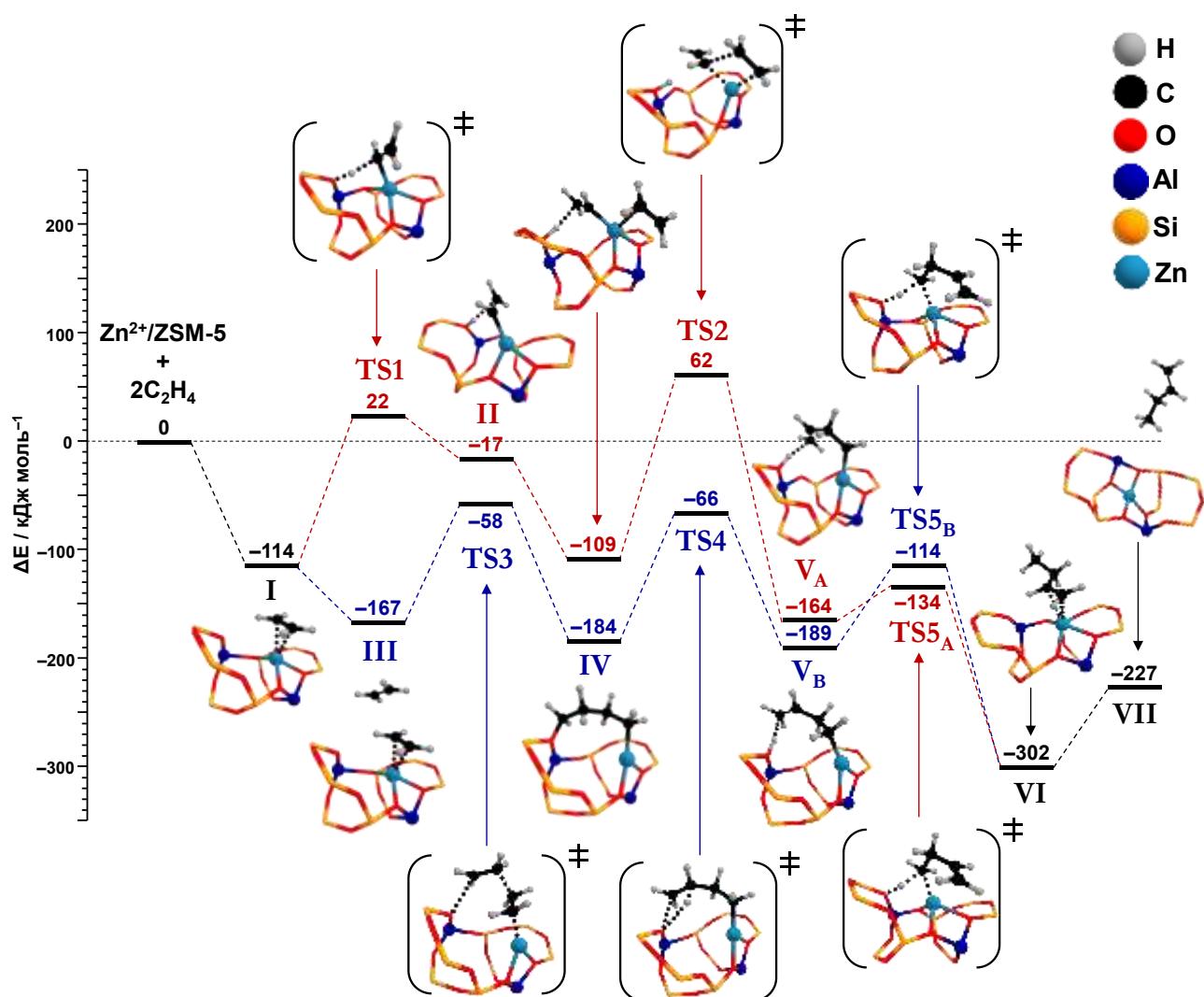


Рисунок 120 – Возможные пути димеризации этилена в бутен-1 на цеолите ZSM-5, модифицированном ионами Zn^{2+} , с участием частиц винилцинка **II** (красный) и мостикового интермедиата **IV** (синий); значения электронной энергии, соответствующие интермедиатам и переходным состояниям, представлены в кДж/моль, причём за ноль отсчета принималась энергия оптимизированного кластера цеолита и двух молекул этилена

барьером 30 кДж/моль для варианта **V_A** и 75 кДж/моль для **V_B**. Энергия десорбции бутена-1 с центра Zn²⁺ составляет 75 кДж/моль. Результаты, полученные методом DFT, показывают, что димеризация этилена на цеолите Zn²⁺/ZSM-5 может проходить как по пути (а), так и по пути (б) (Рисунок 119), при этом второй путь является энергетически более предпочтительным, поскольку предполагает стадии превращения с меньшими активационными барьерами.

Итак, с помощью методов ЯМР и ИКС обнаружено, что цеолит ZSM-5, модифицированный ионами Zn²⁺, способен осуществлять селективное превращение этилена в бутен-2. Обнаружены и идентифицированы поверхностные интермедиаты данного превращения, на основе чего предложены два механизма, возможность которых подтверждена методом DFT. Полученные результаты представляют не только фундаментальный, но и практический интерес ввиду поиска селективного катализатора получения бутена-2 [824, 828-830].

5.4.2 Превращение C₃-C₄ алканов с участием ионов Zn²⁺ и частиц ZnO

Превращение C₃-C₄ алканов изучалось на образцах Zn²⁺/H-ZSM-5(2) и ZnO/H-BEA (серии MFI-1 и BEA-1) для пропилена, на Zn²⁺/H-BEA и ZnO/H-BEA (серия BEA-2) для бутена, на Zn²⁺/ZSM-5 и ZnO/H-BEA (серии MFI-1 и BEA-2) для изобутена. В качестве реагентов использовали (3-¹³C)пропилен (H₂C=CH-¹³CH₃) и (2-¹³C)пропилен (H₂C=¹³CH-CH₃), содержащие селективную метку углерода-13 в положении C-3 и C-2; (2-¹³C)бутен-1 (H₂C=¹³CH-CH₂-CH₃) и (1-¹³C)бутен-1 (H₂¹³C=CH-CH₂-CH₃), содержащие селективную метку углерода-13 в положении C-2 и C-1; (2-¹³C)изобутен (H₂C=¹³C(CH₃)-CH₃) и (1-¹³C)изобутен (H₂¹³C=C(CH₃)-CH₃), содержащие селективную метку углерода-13 в положении C-2 и C-1.

Пропилен

Рисунок 121 показывает спектры ¹³C ЯМР КП/ВМУ пропилена, адсорбированного на цеолит Zn²⁺/H-ZSM-5, при температурах 298–673 К. Пропилен имеет сигналы на 20 (–CH₃), газообразного или адсорбированного на цеолитах или оксидах металлов (15, 115 и 130 м. д.) [56, 193, 195]. Это говорит об образовании π-комплекса пропилена с ионами Zn²⁺, что наблюдалось ранее в работах [136, 341]. Важно также отметить, что, несмотря на присутствие БКЦ в цеолите, не наблюдается интенсивная олигомеризация пропилена, как это показано для немодифицированного цеолита H-ZSM-5 (Рисунок 100) [56, 79, 681, 742]. Напротив, в спектре наблюдаются лишь слабые сигналы на 10–30 м. д. от групп –CH₃, –CH₂–, >CH– олигомерных алканов. Химические сдвиги для сигналов π-комплекса пропилена можно также отнести к σ,π-аллильным частицам (Рисунок 104) [193, 195, 196].

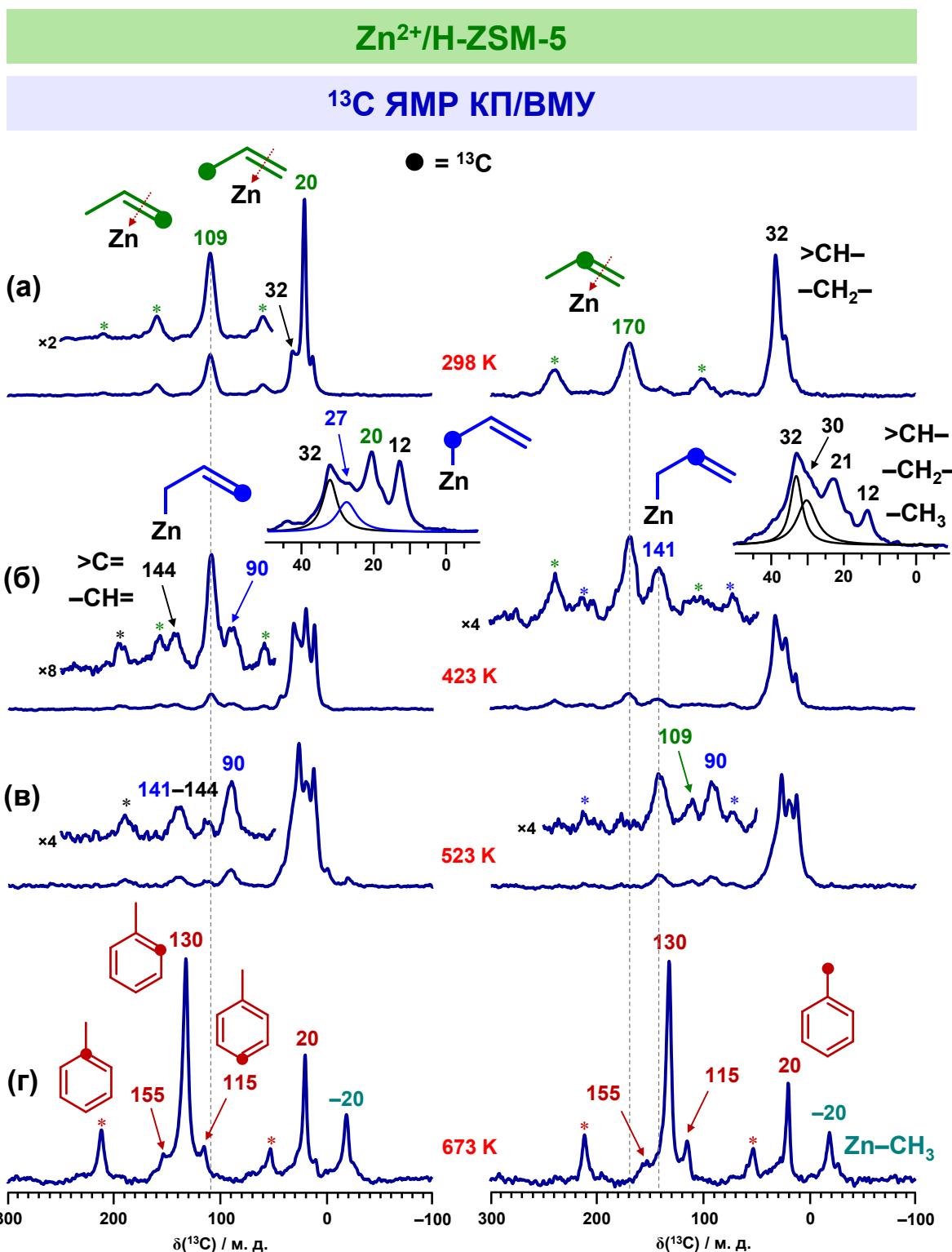


Рисунок 121 – Спектры ЯМР КП/ВМУ на ядрах ${}^{13}\text{C}$ пропилена, адсорбированного на цеолит $\text{Zn}^{2+}/\text{H-ZSM-5}$, при 298 К (а) и после прогрева при 423 К (б), 523 К (в) и 673 К (г) в течение 15 мин; в качестве реагента использовали $(3-{}^{13}\text{C})$ пропилен (слева) и $(2-{}^{13}\text{C})$ пропилен (справа), содержащие селективную метку углерода-13 в группе $-\text{CH}_3$ и $-\text{CH}=$, соответственно; боковые полосы вращения обозначены символом *

Чтобы надёжно установить природу наблюдаемых поверхностных интермедиатов на цеолите $Zn^{2+}/H\text{-ZSM-5}$, был проведён дополнительный эксперимент методом ИКС. Рисунок 122 показывает полученные ИК-спектры. При 298 К наблюдаются полосы на 1377, 1409, 1427 и 1457 см^{-1} , характерные для деформационных колебаний метильных и винильных групп пропилена (Таблица 20). Таким образом, метод ИКС подтверждает, что алкен не олигомеризуется при данных условиях. Полоса поглощения, соответствующая валентному колебанию связи $C=C$, сдвинута и видна на 1588 см^{-1} , тогда как для газообразного или физически адсорбированного алкена типичным значением является 1640–1650 см^{-1} [759]. Такой сдвиг обусловлен возмущением колебания связи $C=C$ вследствие взаимодействия с ионами Zn^{2+} [134, 136, 749]. В спектре также можно заметить малоинтенсивные полосы на 1630 и 1525 см^{-1} , принадлежащие π -комплексу пропилена с БКЦ [801, 831] и алкенильным карбениевым ионами (аллильным

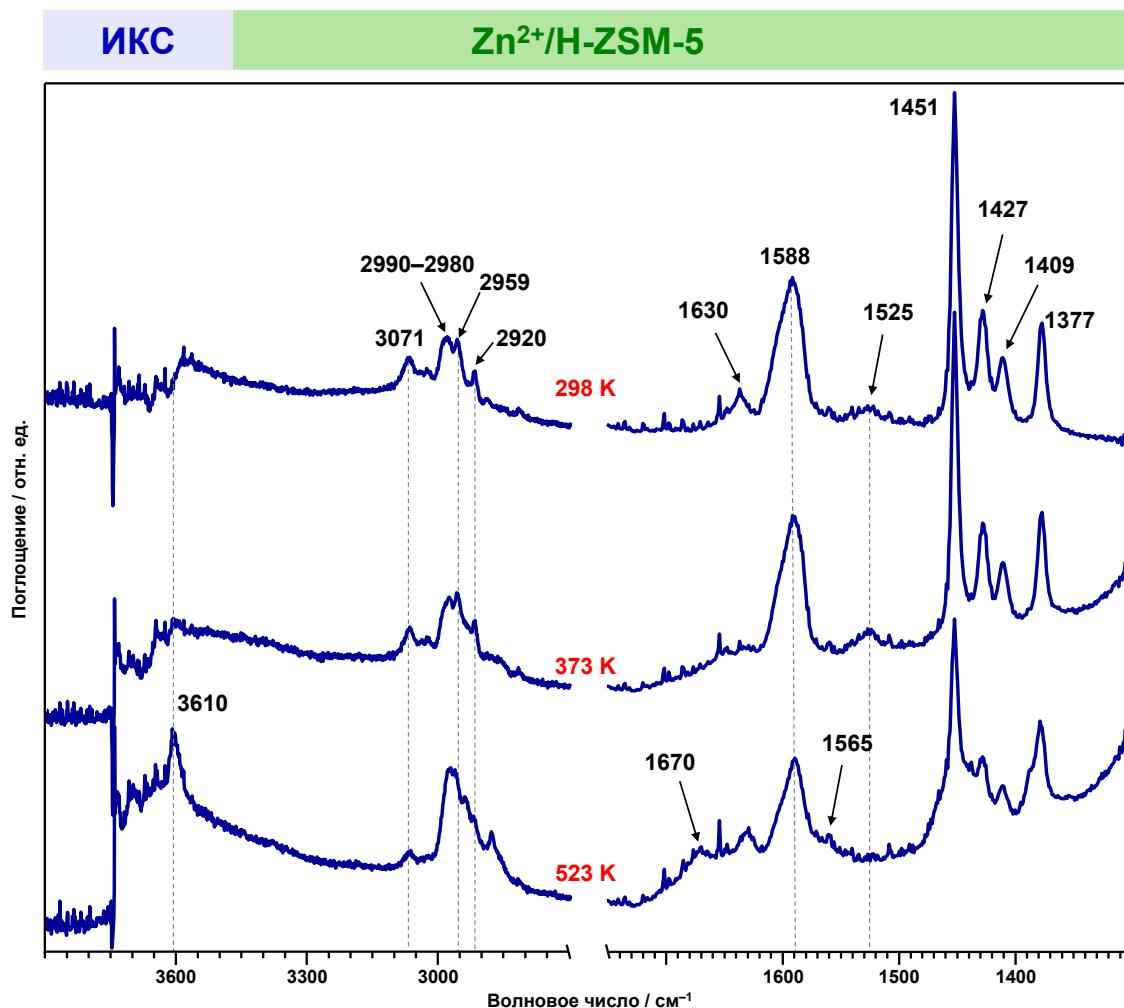


Рисунок 122 – ИК-Фурье спектры пропилена, адсорбированного на цеолит $Zn^{2+}/H\text{-ZSM-5}$, при температуре 298 К и после прогрева при 373 и 523 К в течение 15 мин; представлены разностные спектры, полученные в результате вычитания спектра исходного чистого цеолита

карбкатионам) [831], соответственно. Это свидетельствует о взаимодействии алкена с БКЦ, что объясняет наблюдаемую методом ЯМР олигомеризацию, осуществляемую на небольшую глубину. Отметим, что образование аллильной частицы возможно путём диссоциации связи C–H в метильной группе пропилена на парном центре $Zn^{2+}\cdots O^-$, представленном в случае цеолита $Zn^{2+}/H\text{-ZSM-5}$ ионом Zn^{2+} и центром $Si-O^-Al$ в каркасе цеолита. В результате такой реакции должен появиться фрагмент $Zn-CH_2-CH=CH_2$ и гидроксильная группа $Si-O(H)-Al$ или БКЦ. Видно, что при 298 К полоса на 3610 cm^{-1} , соответствующая БКЦ [45, 765], не обнаруживается. Значит, интермедиатом, который образуется из пропилена при 298 К при его взаимодействии с ионами Zn^{2+} , является π -комплекс алкена, а не σ,π -аллил.

Таблица 20 – Отнесение полос поглощения при определённых волновых числах ω (cm^{-1}) в ИК-спектрах пропилена на цеолите $Zn^{2+}/H\text{-ZSM-5}$

$\omega / \text{см}^{-1}$	Соединение	Группа	Мода	Ссылка
1377	π -Комплекс пропилена с Zn-центрами	$-CH_3$	$\delta_s(CH_3)$	[534, 803]
1409		$=CH_2$	$\delta(CH_2)$	
1427, 1451		$-CH_3$	$\delta_a(CH_3)$	
1588		$-C(H)=CH_2$	$v(C=C)$	[134, 136, 749]
2892, 2818		$-CH_3, =CH_2$	$2\delta_a(CH_3), 2\delta(CH_2)$	[534, 803]
2920		$-CH_3$	$v_s(CH_3)$	
2959		$-CH_3$	$v_a(CH_3)$	
2990–2980		$=CH_2$	$v_s(CH_2)$	
3040–3030		$-CH=$	$v(CH)$	
3071		$=CH_2$	$v_a(CH_2)$	
1630	π -Комплекс пропилена с БКЦ	$-C(H)=CH_2$	$v(C=C)$	[45, 534]
1525	Аллильные карбкатионы	$[C-C=C]^+$	$v_a(C-C=C^+)$	[831]
1565	Аллильные карбанионы	$[C-C=C]^-$	$v_a(C-C=C^-)$	[756, 757]
1670	Олигомерные алкены	$>C=C<$	$v(C=C)$	[441]
3610	Si–O(H)–Al	$-OH$	$v(OH)$	[45, 765]

Повышение температуры реакции до 373–523 К приводит к снижению интенсивности сигналов от π -комплекса пропилена и появлению новых сигналов на 27, 90 и 141 м. д. в спектрах ^{13}C ЯМР КП/ВМУ (Рисунок 121). Ранее аналогичные сигналы наблюдались для превращения пропана на цеолитах Zn/H-BEA и Zn/H-ZSM-5 [136, 341]. Эти сигналы можно отнести к частицам σ -аллила [192, 193, 800]. Также видно, что с ростом температуры увеличивается интенсивность сигналов на 12–30 и 144 м. д. от олигомерных алканов, причём в отличие от случая цеолита H-ZSM-5 (Рисунок 100) сигналы хорошо разрешаются. Таким образом, представленные спектры демонстрируют, что π -комплекс пропилена превращается в σ -аллил, который в свою очередь превращается в олигомерные алканы. При температуре ≥ 423 К также можно заметить, что происходит перемешивание метки углерода-13 между C-3 и C-1 положениями в π -комплексе пропилена и σ -аллиле. Образование частиц σ -аллилцинка подтверждается методом ИКС (Рисунок 122). При температуре 523 К в ИК-спектре хорошо заметны полоса поглощения $\nu(\text{OH})$ на 3610 cm^{-1} , принадлежащая БКЦ, и полоса $\nu_a(\text{C}-\text{C}=\text{C}^-)$ на 1565 cm^{-1} , характерная для алильных карбанионов [756, 757].

Конечными продуктами превращения пропилена при 673 К являются ароматические углеводороды БТК, которые обнаруживаются по сигналам на 20, 115, 130 и 155 м. д. [582] в спектрах ^{13}C ЯМР КП/ВМУ (Рисунок 121). Данное наблюдение хорошо соответствует высокой селективности Zn-модифицированных цеолитов по БТК, что показано для конверсии пропана [121, 240]. Ароматические продукты превращения пропилена на цеолите $\text{Zn}^{2+}/\text{H-ZSM-5}$ экстрагировали дихлорметаном и проанализировали методом ГХ-МС. Обнаружено, что смесь продуктов состоит из бензола (61 %) и толуола (39 %). Интересно, что ароматизация пропилена и его олигомеров происходит без участия ЦПК, которые, как обсуждается в разделе 5.2, обнаруживаются для цеолита H-ZSM-5. Это указывает на изменение механизма образования ароматических углеводородов и, возможно, участие центров Zn^{2+} в этом процессе.

Полученные данные можно обобщить следующим образом. Превращение пропилена происходит по двум направлениям при 298 К: олигомеризация на БКЦ на небольшую глубину и образование π -комплекса с ионами Zn^{2+} . Второй путь вовлекает большую часть молекул алкена. При повышении температуры до 373–523 К π -комплекс пропилена начинает превращаться в олигомерные алканы, а интермедиатами такой реакции являются частицы σ -аллилцинка. Дальнейшее увеличение температуры превращения до 573–673 К ведёт к образованию бензола и толуола. Роль центров Zn^{2+} в наблюдаемых превращениях заключается в стабилизации молекул пропилена, что предотвращает их олигомеризацию на БКЦ, в осуществлении олигомеризации алкена посредством образования алильных интермедиатов и, по всей видимости, в ароматизации олигомерных алканов. Детально механизм действия центров Zn^{2+} для

олигомеризации и ароматизации алканов обсуждается далее в данном разделе после описания результатов, полученных для бутена и изобутена.

Интересно посмотреть, отличаются ли свойства цинковых центров в зависимости от их состава. Для этого провели дополнительное исследование методом ^{13}C ЯМР КП/ВМУ для пропилена на цеолите ZnO/H-BEA, который содержит оксо-кластеры ZnO внутри каналов. Рисунок 123 показывает только спектры, полученные для ($3\text{-}^{13}\text{C}$)пропилена, так как для

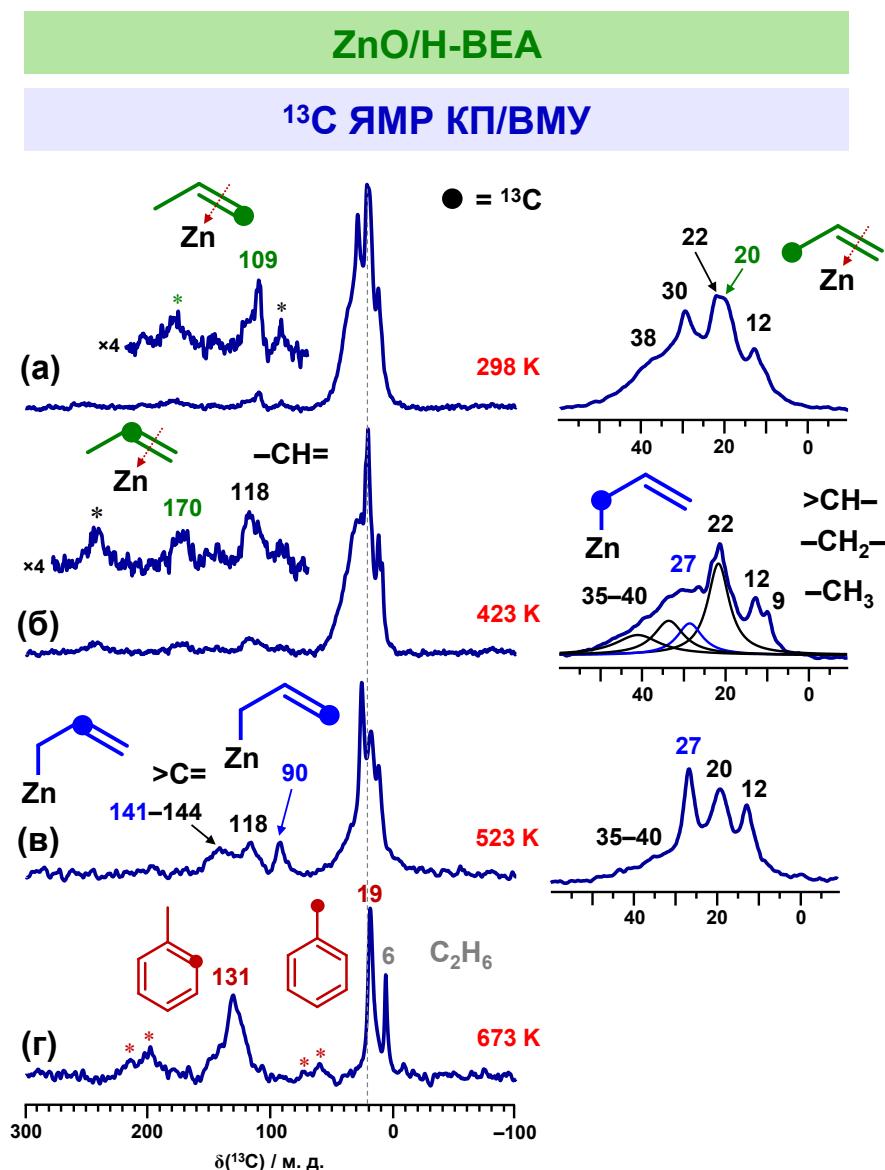


Рисунок 123 – Спектры ЯМР КП/ВМУ на ядрах ^{13}C пропилена, адсорбированного на цеолите ZnO/H-BEA, при 298 К (а) и после прогрева при 423 К (б), 523 К (в) и 673 К (г) в течение 15 мин; в качестве реагента использовали ($3\text{-}^{13}\text{C}$)пропилен, содержащий селективную метку углерода-13 в группе $-\text{CH}_3$; боковые полосы вращения обозначены символом *

(2-¹³C)пропилена спектры оказались практически идентичными, что является результатом интенсивной олигомеризации алкена. Это важное наблюдение, которое свидетельствует о большей вовлечённости БКЦ в наблюдаемые превращения в отличие от случая цеолита Zn²⁺/H-ZSM-5. Хорошо идентифицируются следующие поверхностные интермедиаты: π-комплекс пропилена (20, 109 и 170 м. д.) при 298 К, σ-аллилцинк (27, 90 и 141 м. д.) при 423–523 К. Кроме того, наблюдаются сигналы в области 9–40 и 118–144 м. д. от различных функциональных групп олигомерных алканов: –CH₃, –CH₂–, –CH=, >C=. Это также указывает на больший вклад БКЦ в олигомеризацию пропилена. Однако при температуре реакции 523 К сигналы олигомерных алканов на 9–40 м. д. становятся хорошо разрешёнными и похожими на спектры, полученные для цеолита Zn²⁺/H-ZSM-5 (Рисунок 121). Повышение температуры до 623–673 К ведёт к появлению в спектре сигналов на 19 и 131 м. д., относящихся к простым ароматическим углеводородам. Анализ методом ГХ-МС продуктов превращения пропилена показал, что смесь экстрагированных ароматических углеводородов состоит из бензола (10 %), толуола (37 %), ксиолов (39 %) и триметилбензолов (13 %). Видно, что состав продуктов отличается для цеолитов Zn²⁺/H-ZSM-5 и ZnO/H-BEA, причём для последнего он близок к тому, который получается для конверсии пропилена на ZnO [195]. Таким образом, свойства ионов Zn²⁺ и частиц ZnO несколько отличаются, но не принципиально. Для образца ZnO/H-BEA характерно большее участие БКЦ в олигомеризации пропилена, но основной механизм превращения, по всей видимости, аналогичен случаю цеолита Zn²⁺/H-ZSM-5 и обеспечивается Zn-содержащими центрами в составе частиц ZnO. Подробнее это обсуждается далее.

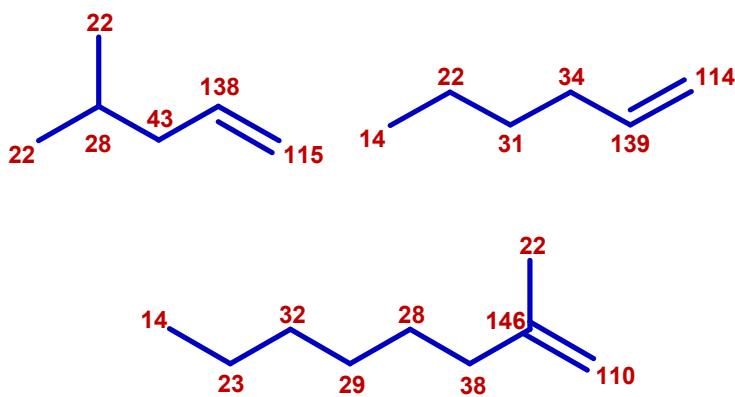


Рисунок 124 – Структуры олигомерных алканов, образующихся из пропилена на цеолитах Zn²⁺/H-ZSM-5 и ZnO/H-BEA, по данным метода ЯМР КП/ВМУ на ядрах ¹³C; указаны химические сдвиги углерода-13 для функциональных групп в составе алканов

Интересно, что спектры ^{13}C ЯМР КП/ВМУ, полученные для цеолитов H-ZSM-5 (Рисунок 100) и $\text{Zn}^{2+}/\text{H-ZSM-5}$ (Рисунок 121), $\text{ZnO}/\text{H-BEA}$ (Рисунок 123), отличаются с точки зрения обнаруженных сигналов, относящихся к олигомерным алкенам. Как уже отмечалось сигналы в спектрах Zn-содержащих цеолитов в области 10–40 м. д. хорошо разрешены и каждый из них может быть легко идентифицирован с точки зрения химического сдвига, а значит, принадлежности к тому или иному типу функциональных групп, метильная, метиленовая и т. п. Это, в том числе, указывает на селективное образование олигомеров определенного строения и состава, в отличие от неселективной олигомеризации алкенов на H-формах цеолитов с формированием большого набора непредельных углеводородов состава C_{9+} [56]. Рисунок 124 показывает структуры образующихся из пропилена олигомерных алкенов на цеолитах $\text{Zn}^{2+}/\text{H-ZSM-5}$ и $\text{ZnO}/\text{H-BEA}$, которые можно надёжно идентифицировать, исходя из спектров ^{13}C ЯМР КП/ВМУ. Действительно, относительные интенсивности сигналов на 12–14 м. д. (терминальные группы $-\text{CH}_3$), 20–22 м. д. (группы $-\text{CH}_2-$, расположенные в конце углеводородной цепи, и/или группы $-\text{CH}_3$ в составе фрагмента $>\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-$), 27–30 м. д. (группы $-\text{CH}_2-$, расположенные в середине углеводородной цепи, и/или группа $-\text{CH}<$), 35–40 м. д. (группа $-\text{CH}_2-$ в составе фрагмента $-\text{CH}_2-\text{CH}=$) говорят о длине углеводородной цепи и количестве метильных заместителей в ней [722, 723]. Можно сделать вывод, что обнаруженные олигомеры представляют собой линейные или разветвлённые углеводороды состава не более $\text{C}_6\text{--C}_9$. Для разветвлённых алкенов количество метильных заместителей в цепи не превышает 1–2 на молекулу. Кроме того, низкая интенсивность и химические сдвиги (115, 118 и 144 м. д.) сигналов от атомов при двойной связи $\text{C}=\text{C}$ говорят о том, что в каждой такой молекуле имеется всего одна связь $\text{C}=\text{C}$ в терминальной позиции. Таким образом, получается, что олигомеризация пропилена с участием Zn-содержащих центров является сравнительно селективной реакцией относительно длины и структуры образующихся олигомеров. Можно предположить, что высокая селективность Zn-модифицированных цеолитов по БТК обеспечивается селективной ди- и тримеризацией пропилена в C_6 и C_9 алкены.

Бутен

Рисунок 125 показывает спектры ^{13}C ЯМР КП/ВМУ бутена-1, адсорбированного на цеолите $\text{Zn}^{2+}/\text{H-BEA}$, при температурах 296–673 К. Исходный алкан в спектрах при 296 К не наблюдается, но видны сигналы на 13 ($-\text{CH}_3$, цис-изомер), 18 ($-\text{CH}_3$, транс-изомер) и 140 ($-\text{CH}=$) м. д., соответствующие бутену-2 [389, 582]. Это говорит о быстрой изомеризации двойной связи, что уже наблюдалось для бутена-1 на ZnO (Рисунок 106). Сигнал от атомов углерода в составе групп $-\text{CH}=$ бутена-2 имеет химический сдвиг 140 м. д., который сдвинут в слабое поле на 15 м. д.

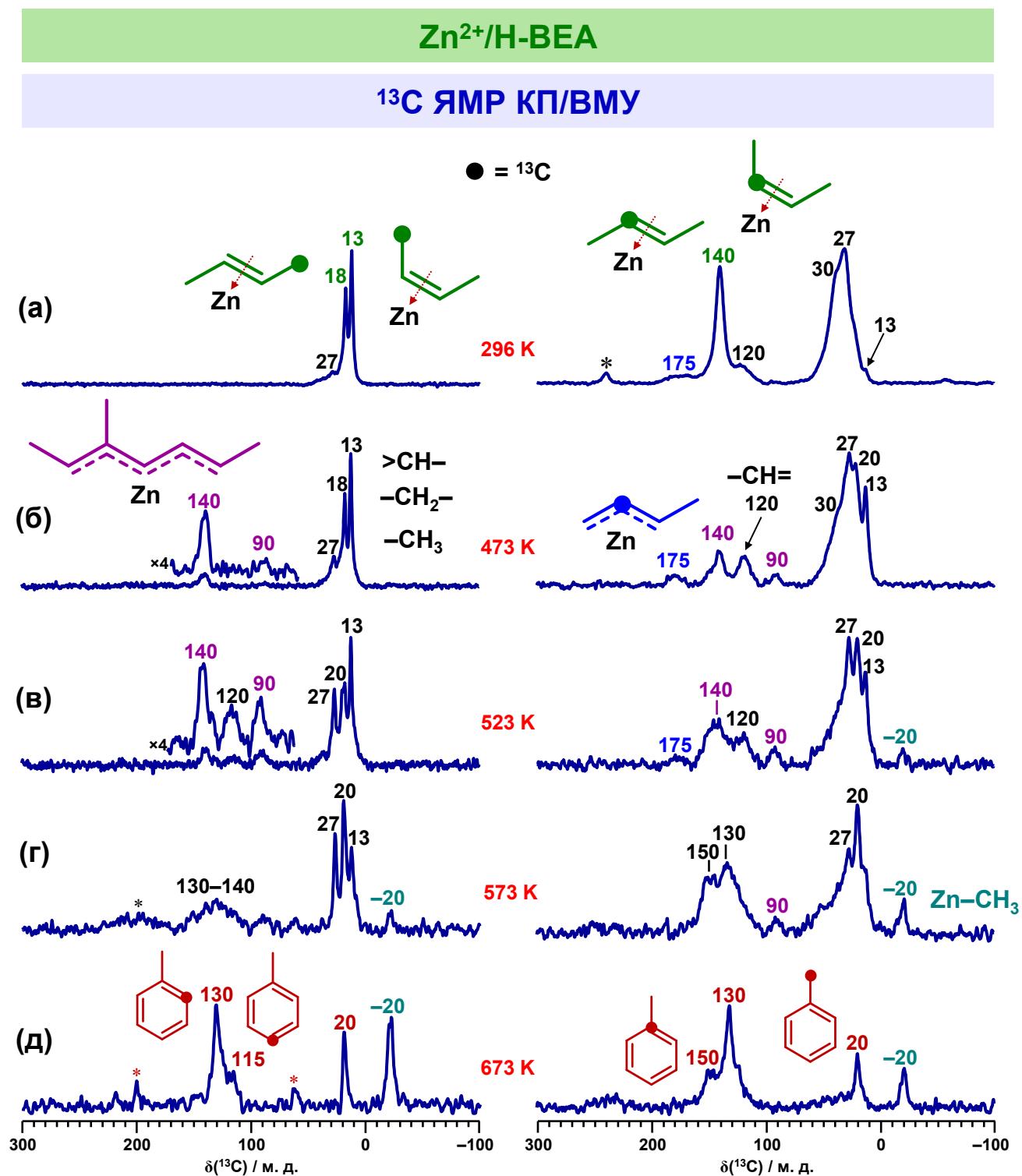


Рисунок 125 – Спектры ЯМР КП/ВМУ на ядрах ¹³C бутена, адсорбированного на цеолит Zn²⁺/H-BEA, при 296 К (а) и после прогрева при 473 К (б), 523 К (в), 573 К (г) и 673 К (д) в течение 15 мин; в качестве реагента использовали (1-¹³C)бутен-1 (слева) и (2-¹³C)бутен-1 (справа), содержащие селективную метку углерода-13 в группе =CH₂ и –CH=, соответственно; боковые полосы вращения обозначены символом *

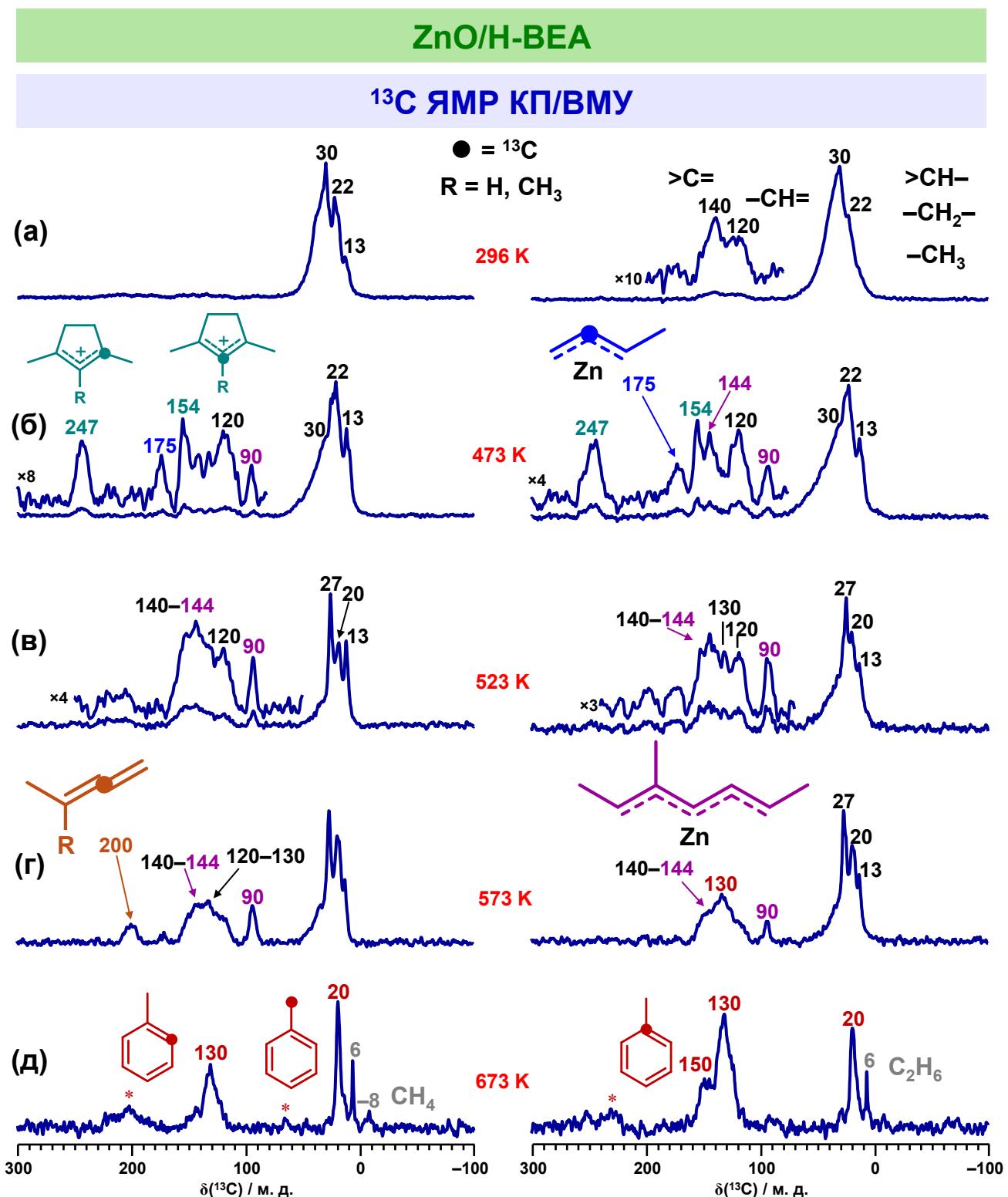


Рисунок 126 – Спектры ЯМР КП/ВМУ на ядрах ^{13}C бутена, адсорбированного на цеолит ZnO/H-BEA, при 296 К (а) и после прогрева при 473 К (б), 523 К (в), 573 К (г) и 673 К (д) в течение 15 мин; в качестве реагента использовали ($1-^{13}\text{C}$)бутен-1 (слева) и ($2-^{13}\text{C}$)бутен-1 (справа), содержащие селективную метку углерода-13 в группе $=\text{CH}_2$ и $-\text{CH}=$, соответственно; боковые полосы вращения обозначены символом *

относительно сигнала бутена-2 в растворе или на Н-формах цеолитов (124–126 м.д. [59, 582]), что указывает на образование π -комплекса бутена-2 с ионами Zn^{2+} аналогично пропилену (Рисунок 121) [136, 209, 341]. Этот вывод подтверждается данными метода ИКС (Рисунок 118). При температуре 296 К также наблюдаются сигналы на 27–30 и 120 м. д., которые можно отнести к группам $-\text{CH}_2-$, $>\text{CH}-$, $-\text{CH}_3$ и $>\text{C}=\text{CH}-$ олигомерных алканов, соответственно [723]. Например, 3-метил-гептен-2, димер бутена-2, имеет сигналы в спектре ^{13}C ЯМР на 136 и 116 м. д. для фрагмента $>\text{C}=\text{CH}-$. Как и в случае пропилена (Рисунок 121), сигналы от олигомерных алканов малоинтенсивные при 296 К, что говорит об относительной стабильности π -комплекса бутена-2 с ионами Zn^{2+} . Такое поведение алкена нехарактерно для случая немодифицированного цеолита H-BEA [46]. Специфический сигнал на 175 м. д., вероятно, принадлежит 1-метил- π -аллилцинку (Рисунок 106, Рисунок 108) [192, 193, 196, 832].

При повышении температуры реакции до 473–523 К наблюдается рост интенсивности сигналов от олигомерных алканов, причём, как и в случае пропилена, сигналы хорошо разрешены, что говорит о селективной олигомеризации бутена, о чём подробно рассуждается на примере превращения пропилена на цеолите $Zn^{2+}/\text{H-ZSM-5}$ (см. выше). Также повышение температуры приводит к появлению в спектрах сигналов на 90 и 140 м. д., что свидетельствует об образовании делокализованных карбанионных частиц [833, 834]. Дальнейшее увеличение температуры до 573–673 К даёт относительно интенсивные сигналы на 20 ($-\text{CH}_3$) и 115, 130, 150 ($=\text{CH}-$) м. д. от моноароматических соединений (бензол, толуол) [582].

Таким образом, превращение бутена на цеолите $Zn^{2+}/\text{H-BEA}$ осуществляется похожим на случай пропилена образом. Сначала при температуре 296 К бутен-1 быстро изомеризуется в бутен-2, который стабилизируется в виде π -комплекса на центрах Zn^{2+} . При повышении температуры бутен олигомеризуется с участием ионов Zn^{2+} и образованием аллильных частиц. В конечном итоге, олигомерные алканы превращаются в ароматические углеводороды БТК, причём в данном случае нам удалось обнаружить предшественник ароматических продуктов, а именно, поверхностные делокализованные карбанионные частицы. Детально механизм наблюдавшихся превращений обсуждается далее.

Разберём случай превращения бутена-1 на цеолите $ZnO/\text{H-BEA}$. Рисунок 126 демонстрирует спектры ^{13}C ЯМР КП/ВМУ для бутена-1, адсорбированного на цеолите $ZnO/\text{H-BEA}$, при температурах 296–673 К. Представленные спектры отличаются от случая для бутена-1 на цеолите $Zn^{2+}/\text{H-BEA}$ (Рисунок 125) и содержат интенсивные сигналы от олигомерных алканов на 10–40 м. д. и 120–140 м. д. уже при 296 К. При более высоких температурах (473–573 К) в спектрах наблюдаются сигналы на 175, 144 и 90 м. д. от аллилцинковых и делокализованных карбанионных частиц, а также сигналы на 154 и 247 м. д. от метилзамещённых

ЦПК [82, 760], которые являются интермедиатами процесса сопряжённой полимеризации (Рисунок 3). Отметим, что спектры ($1\text{-}^{13}\text{C}$)бутена-1 и ($2\text{-}^{13}\text{C}$)бутена-1 практически идентичны, что говорит об интенсивном перемешивании метки ^{13}C в углеводородных частицах на поверхности цеолита ZnO/H-BEA при ≥ 473 К. При температурах 523–673 К начинается образование ароматических соединений (150, 130 и 20 м. д.). Характерный сигнал на 200 м. д., обнаруженный при 573 К, может быть отнесён к алленовым интермедиатам [726]. Вместе с ароматическими продуктами происходит образование малых алканов: этана (6 м. д.) и метана (−8 м. д.).

Описанные результаты свидетельствуют о том, что превращение бутена на цеолите ZnO/H-BEA протекает параллельно по пути сопряжённой полимеризации с участием БКЦ и олигомеризации/ароматизации с участием частиц ZnO, аналогично тому, как это происходит на ионах Zn^{2+} (более детально механизм описан далее). Можно предположить, что больший вклад БКЦ в превращение алкена на цеолите ZnO/H-BEA по сравнению с $\text{Zn}^{2+}/\text{H-BEA}$ связан с меньшей стабильностью π -комплекса бутена-2 на частицах ZnO, нежели с ионами Zn^{2+} . Чтобы проверить это предположение, провели расчёты методом DFT для π -комплексов изомеров бутена с БКЦ, ионами Zn^{2+} , оксо-кластерами ZnO в цеолите бета (Рисунок 127). В качестве параметра сравнения использовали энергию стабилизации адсорбционных комплексов, т. е. разницу электронной энергии адсорбированного алкена и энергий цеолитного кластера и свободного алкена. Таблица 21 показывает результаты расчётов, согласно которым адсорбция бутена-2 на центр Zn^{2+} термодинамически более выгодна (на 67–69 кДж/моль), чем адсорбция алкена на БКЦ. Одновременно с этим, энергия стабилизации бутена-2 на частице ZnO очень близка или совпадает по величине с адсорбцией на БКЦ. Качественно такой результат говорит о том, что π -комплекс бутена-2 с ионами Zn^{2+} более стабильный, чем с оксо-кластерами ZnO.

Таблица 21 – Энергия стабилизации π -комплексов бутена-2 с БКЦ, ионами Zn^{2+} и ZnO-подобными частицами в цеолите бета

Адсорбционный комплекс	Энергия стабилизации / кДж×моль ^{−1}
цис-бутен-2 на БКЦ	−88
транс-бутен-2 на БКЦ	−88
цис-бутен-2 на Zn^{2+}	−155
транс-бутен-2 на Zn^{2+}	−157
цис-бутен-2 на Zn_3O_3	−101
транс-бутен-2 на Zn_3O_3	−88

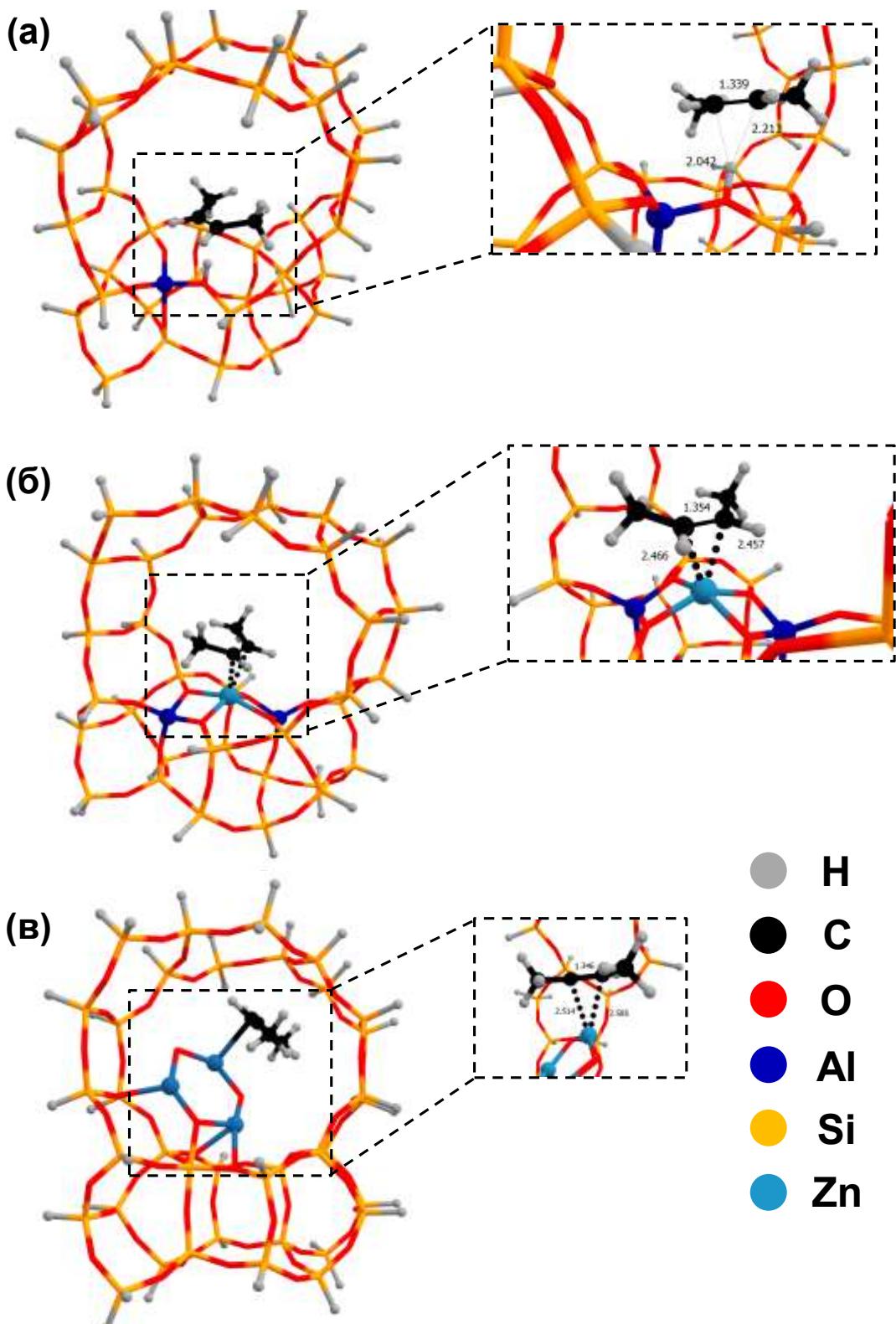


Рисунок 127 – Оптимизированные структуры адсорбционных комплексов цис-бутена-2 на БКЦ
 (а), ионе Zn^{2+} (б) и оксо-кластере ZnO (в) в цеолите бета

Изобутен

Рисунок 128 показывает спектры ^{13}C ЯМР КП/ВМУ изобутена, адсорбированного на цеолит $\text{Zn}^{2+}/\text{ZSM-5}$, при температуре 296–673 К. Интенсивные сигналы на 27 и 90 м. д. в спектре ($1\text{-}^{13}\text{C}$)изобутена и на 208 м. д. для ($2\text{-}^{13}\text{C}$)изобутена соответствуют функциональным группам исходного алкена и сдвинуты в слабое поле относительно изобутена, адсорбированного на цеолит H-ZSM-5 при 143 К, который проявляет химические сдвиги 142 и 158 м. д. ($=\text{C}<$), 112 м. д. ($=\text{CH}_2$) и 25 м. д. ($-\text{CH}_3$). Сигнал на 158 м. д. относят к π -комплексу изобутена с БКЦ [47]. При 296 К изобутен полностью олигомеризуется на цеолите H-ZSM-5 в отличие от образца $\text{Zn}^{2+}/\text{ZSM-5}$, для которого, судя по относительной интенсивности сигналов на 10–40 ($-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-$ и $-\text{CH}<$) и 110–140 ($\text{C}=\text{C}$) м. д. от олигомерных алканов [47, 723], олигомеризация проходит на небольшую глубину. Как уже наблюдалось для пропилена и бутена, сигналы от атомов углерода в составе групп $=\text{C}<$ и $=\text{CH}_2$ при двойной связи в изобутене сдвинуты в слабое поле на 66 и 22 м. д., соответственно, что говорит об образовании π -комплекса между алкеном и ионами Zn^{2+} . Такой адсорбционный комплекс достаточно стабилен, чтобы олигомеризация на БКЦ практически не осуществлялась. В спектрах при 296 К также можно обнаружить малоинтенсивный сигнал на 180 м. д. который, по всей видимости, относится к частицам 2-метил- π -аллилцинка или 2-метил- σ,π -аллилцинка (раздел 5.1.1) [192].

При повышении температуры реакции до 423–523 К в спектрах ^{13}C ЯМР КП/ВМУ (Рисунок 128) интенсивность сигналов на 10–40 и 112 м. д. от олигомеров изобутена (группы $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-$ $>\text{CH}-$ и $>\text{C}=\text{CH}_2$, соответственно) [723] увеличивается. Параллельно с этим появляются сигналы в области 140 и 90 м. д., которые соответствуют делокализованным карбанионным соединениям, образующимся на цинковых центрах [136, 833, 834]. При температуре ≥ 573 К в спектрах появляются сигналы на 150, 130, 115 и 20 м. д., принадлежащие простым ароматическим углеводородам (БТК).

Для образца $\text{Zn}^{2+}/\text{ZSM-5}$ также провели эксперимент с использованием метода ИКС. Рисунок 129 показывает ИК-спектры изобутена, адсорбированного на цеолит при 296–623 К. При 296 К в спектре видны полосы поглощения, относящиеся к колебаниям в молекуле алкена: 1379 cm^{-1} ($\delta_s(\text{CH}_3)$), 1442 cm^{-1} ($\delta_a(\text{CH}_3)$), 1450 cm^{-1} ($\delta_a(\text{CH}_3)$), 1464 cm^{-1} ($\delta_a(\text{CH}_3)$) [763]. Валентное колебание связи $\text{C}=\text{C}$ ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$) в изобутене, характеризуется частотами 1635 и 1580 cm^{-1} , которые отличаются от частоты колебания для газообразного и физически адсорбированного изобутена, $1660\text{--}1650 \text{ cm}^{-1}$ [763]. Таким образом, полоса на 1635 cm^{-1} соответствует π -комплексу изобутена с БКЦ [71, 74, 429], что подтверждается уменьшением интенсивности полосы ν_{OH} на 3612 cm^{-1} от БКЦ и появлением полосы ν_{OH} на $3500\text{--}3300 \text{ cm}^{-1}$ от Н-связанных БКЦ. Полосу на 1580 cm^{-1} логично отнести к π -комплексу изобутена с ионами Zn^{2+} , как это сделано для пропилена и бутена.

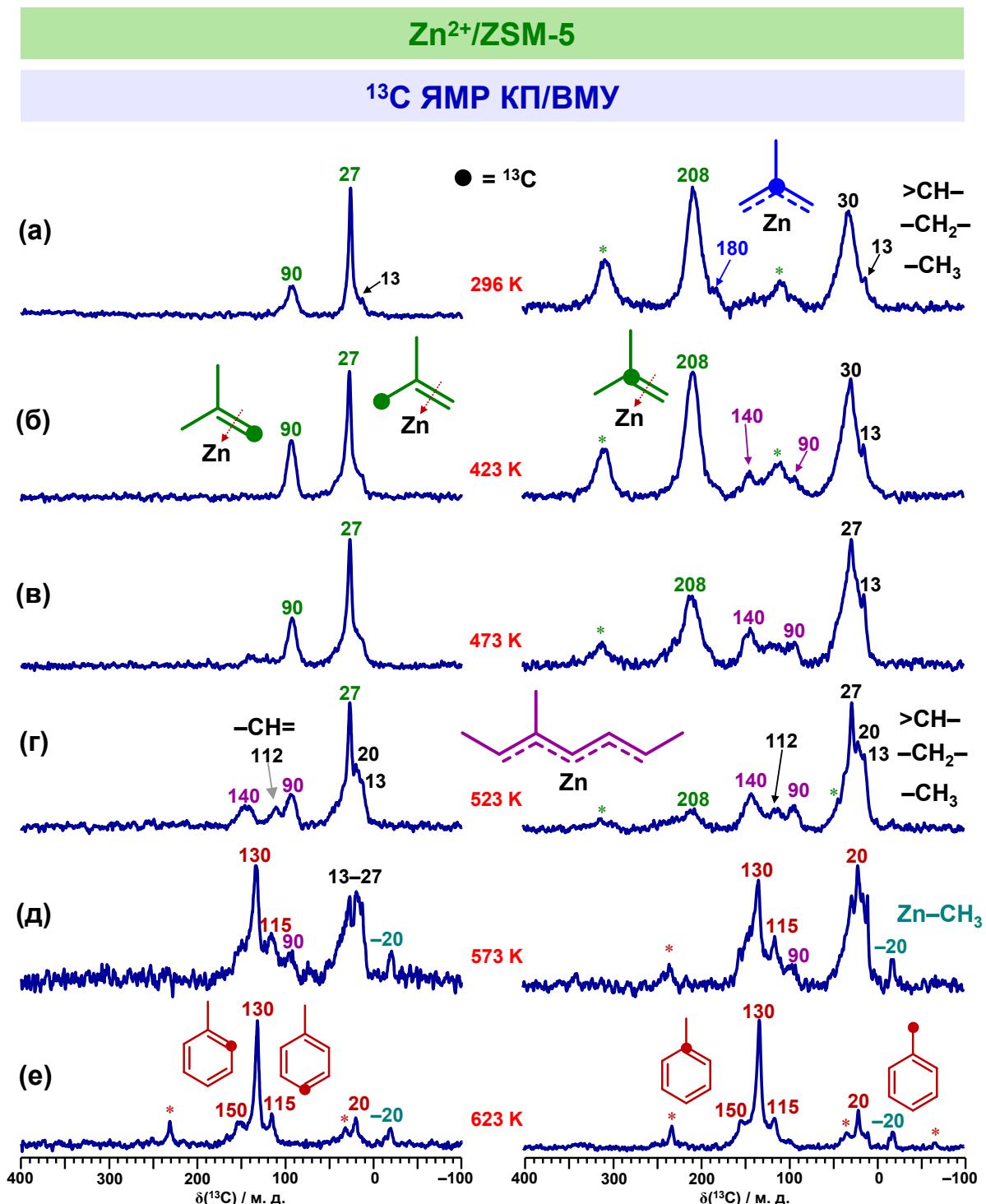


Рисунок 128 – Спектры ЯМР КП/ВМУ на ядрах ^{13}C изобутена, адсорбированного на цеолит $\text{Zn}^{2+}/\text{ZSM-5}$, при 296 К (а) и после прогрева при 423 К (б), 473 К (в), 523 К (г), 573 К (д) и 623 К (е) в течение 15 мин; в качестве реагента использовали ($1-^{13}\text{C}$)изобутен (слева) и ($2-^{13}\text{C}$)изобутен (справа), содержащие селективную метку углерода-13 в группе $=\text{CH}_2$ и $>\text{C}=$, соответственно; боковые полосы вращения обозначены символом *

Увеличение температуры реакции до 423–623 К ведёт к уменьшению интенсивности полос поглощения от изобутена и появлению широкой полосы в области 1560 cm^{-1} , которая может быть отнесена к карбанионным аллильным частицам (ν_{CCC}) [756]. Вместе с этим можно наблюдать рост интенсивности полосы валентных колебаний групп OH (ν_{OH}) на 3612 cm^{-1} , что также говорит в пользу аллилцинковых интермедиатов. Олигомерные алкены дают полосы на 1670 – 1660 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=C}}$), а ароматические углеводороды – на 1630 , 1590 и 1365 cm^{-1} [441, 758, 759].

Превращение изобутена на цеолите ZnO/H-BEA изучили методом ^{13}C ЯМР КП/ВМУ (Рисунок 130). Из полученных спектров видно, что исходный алкан не наблюдается при 296 К в отличие от случая с образцом $\text{Zn}^{2+}/\text{ZSM-5}$. Спектры для (1- ^{13}C)изобутена и (2- ^{13}C)изобутена практически не отличаются и показывают в основном сигналы от олигомерных алканов на 20–40 м. д. ($-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-$, $>\text{CH}-$), причём сигналы от фрагментов $\text{C}=\text{C}$ (110–140 м. д.) не наблюдаются. Это говорит об интенсивной олигомеризации изобутена с участием БКЦ [56, 59], как если бы его превращение происходило на немодифицированном цеолите (Рисунок 110). При более высоких температурах в спектрах наблюдаются сигналы на 90 и 140 м. д., которые

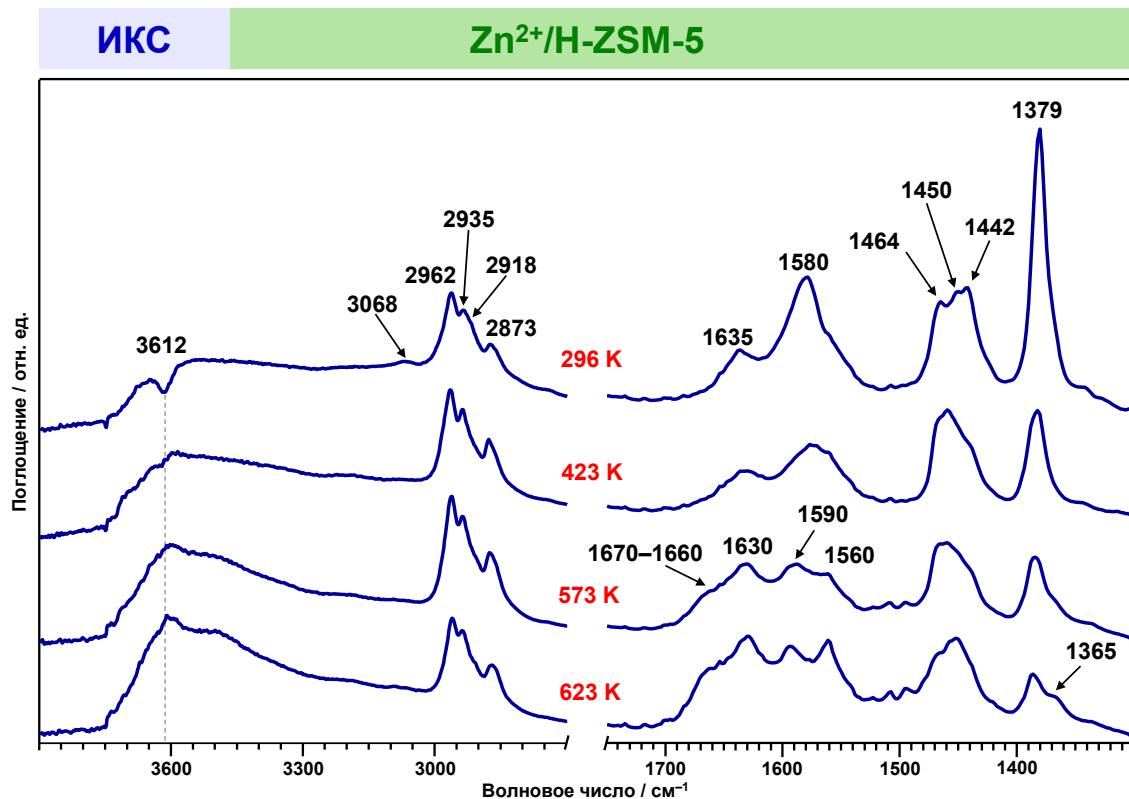


Рисунок 129 – ИК-Фурье спектры изобутена, адсорбированного на цеолит $\text{Zn}^{2+}/\text{H-ZSM-5}$, при температуре 296 К и после прогрева при 423–623 К в течение 15 мин; представлены разностные спектры, полученные в результате вычитания спектра исходного чистого цеолита

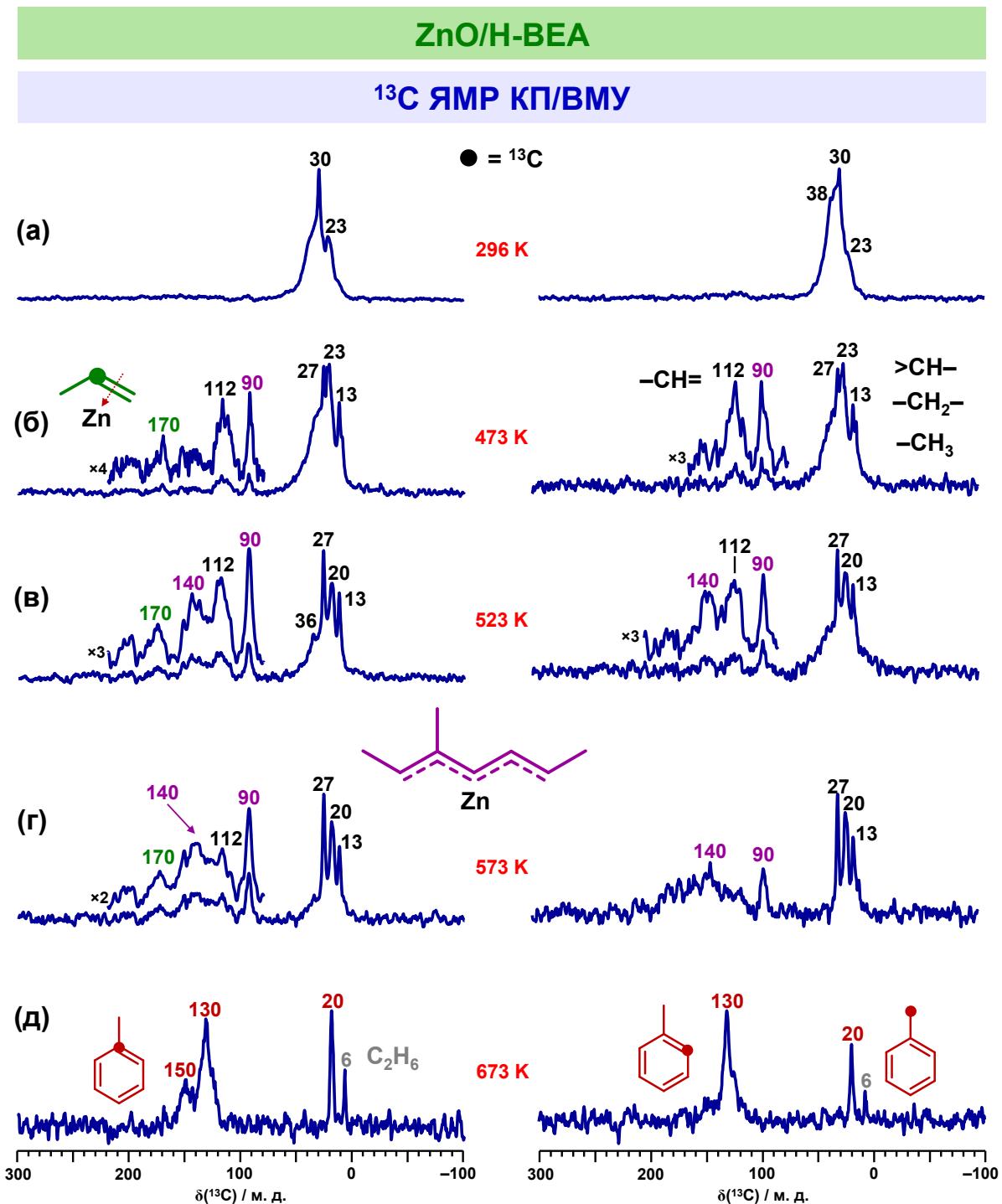


Рисунок 130 – Спектры ЯМР КП/ВМУ на ядрах ^{13}C изобутена, адсорбированного на цеолите ZnO/H-BEA, при 296 K (а) и после прогрева при 473 K (б), 523 K (в), 573 K (г) и 673 K (д) в течение 15 мин; в качестве реагента использовали ($1-^{13}\text{C}$)изобутен (слева) и ($2-^{13}\text{C}$)изобутен (справа), содержащие селективную метку углерода-13 в группе $=\text{CH}_2$ и $>\text{C}=$, соответственно; боковые полосы вращения обозначены символом *

принадлежат делокализованным карбанионным частицам, и на 170 м. д., по всей видимости, от π -комплекса пропилена с цинковыми центрами (Рисунок 121). Пропилен может быть продуктом крекинга олигомеров изобутена. Образование ароматических углеводородов происходит при температурах 623–673 К, когда в спектрах появляются соответствующие сигналы на 150, 130 и 20 м. д.

Превращение изобутена на цеолите $Zn^{2+}/ZSM-5$ осуществляется похожим образом, как для пропилена и бутена. Изобутен сильно адсорбируется в виде π -комплекса на центрах Zn^{2+} при 296 К. При повышении температуры алкан олигомеризуется с участием ионов Zn^{2+} и образованием аллильных частиц. При дальнейшем увеличении температуры олигомерные алканы превращаются в ароматические углеводороды БТК. Отличительной чертой цеолита $ZnO/H-BEA$ является интенсивная олигомеризация изобутена на БКЦ при 296 К, при этом превращение олигомеров изобутена в ароматические соединения происходит схожим образом, как и на цеолите $Zn^{2+}/ZSM-5$: наблюдаемые интермедиаты представляют собой поверхностные карбанионные частицы, образующиеся из алканов и диенов с участием цинковых центров.

Механизм превращения С₃–С₄ алканов

Итак, данные, полученные для превращения С₃–С₄ алканов на Zn-модифицированных цеолитах ZSM-5 и бета методами ^{13}C ЯМР КП/ВМУ, ИКС и DFT, позволяют сделать следующие обобщения. Введение цинкодержащих центров, ионов Zn^{2+} и оксо-кластеров ZnO , в цеолит изменяет механизм превращения алканов по сравнению с немодифицированными цеолитами (Н-форма), для которых характерна быстрая олигомеризация алканов с участием БКЦ уже при комнатной температуре (Рисунок 2) и ароматизация при повышении температуры по механизму сопряжённой полимеризации с образованием ароматических углеводородов и малых алканов (Рисунок 3). Для Zn-содержащих цеолитов характерна медленная олигомеризация алканов при 298–523 К, а также не обнаруживается значительного перемещения метки ^{13}C в алканах и их олигомерах, что обычно наблюдается для Н-форм цеолитов. В качестве интермедиатов образуются аллилцинковые частицы и делокализованные карбанионные частицы, но не алкокси-частицы и ЦПК. Молекулы алканов “предпочитают” взаимодействовать с цинкодержащими центрами, а не БКЦ, поскольку это является термодинамически более выгодным, как показано для бутена (Таблица 21). В частности, С₃–С₄ алканы образуют стабильные π -комpleксы с цинкодержащими центрами, что предотвращает их олигомеризацию на БКЦ. Что касается влияния состава цинкодержащих центров на их свойства, то в данной работе установлено, что ионы Zn^{2+} и оксо-кластеры ZnO осуществляют превращение алканов одинаковым образом. Однако π -комплексы алканов с частицами ZnO менее стабильны, поэтому для цеолита

ZnO/H-BEA наблюдается больший вклад БКЦ в олигомеризацию по сравнению с образцами Zn²⁺/H-ZSM-5 и Zn²⁺/H-BEA.

Какова же роль цинксодержащих центров в процессах олигомеризации и ароматизации C₃–C₄ алkenов? Представленные результаты позволяют описать механизм олигомеризации алkenов следующим образом (Рисунок 131). Первый шаг превращения алкена – адсорбция на Zn-центре, ионе Zn²⁺ или частице ZnO, с образованием π-комплекса. Далее происходит диссоциация связи C–H в аллильном положении на парном центре Zn²⁺···O²⁻ (Zn²⁺–O²⁻) с образованием аллилцинкового интермедиата. Обнаружено, что такие интермедиаты могут иметь структуру либо σ-аллила, либо π-аллила, которые находятся в равновесии. Известно [835-837], что алkenы способны встраиваться по связи Zn–C, например в цинк-аллиле, однако такая реакция идёт сравнительно медленно и, как правило, происходит только один акт встраивания. Это может говорить об ограниченной способности цинксодержащих центров осуществлять олигомеризацию алkenов, что, по-видимому, объясняет наблюданную селективность реакции по ди- и тримерам. Принимая такое свойство во внимание, а также общепринятый механизм полимеризации с участием различных металлогорганических катализаторов [838], можно

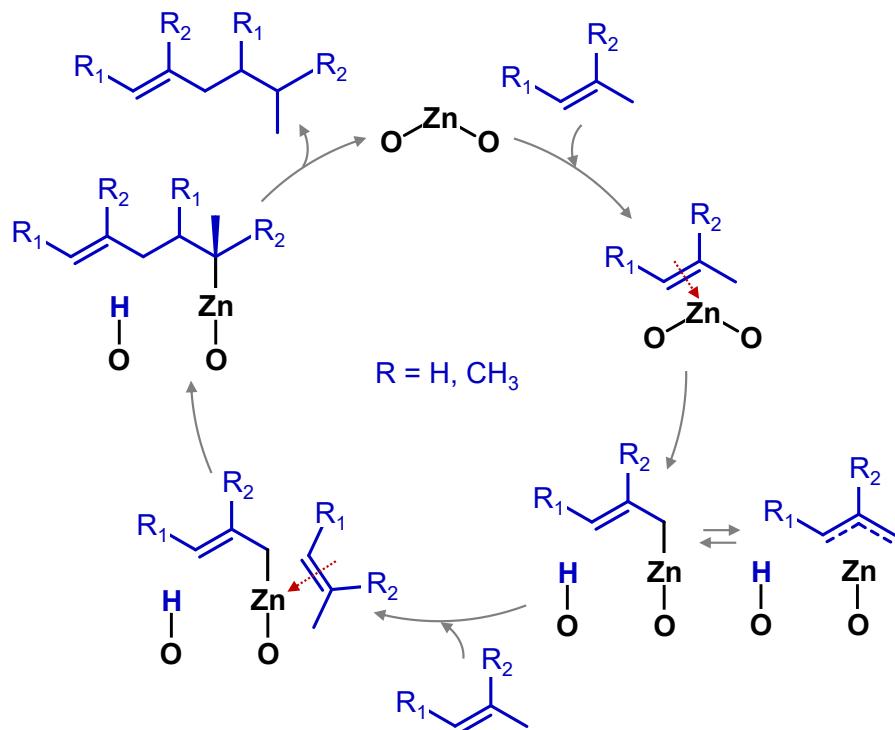


Рисунок 131 – Активация и олигомеризация C₃–C₄ алkenов на цинксодержащих цеолитах ZSM-5 и бета, модифицированных ионами Zn²⁺ или оксо-кластерами ZnO, которые представлены в общем виде центром O–Zn–O

предположить, что рост углеводородной цепи проходит следующим образом. Сначала вторая молекула алкена координируется к атому цинка в составе частицы аллилцинка. Затем эта молекула встраивается по связи Zn–C в аллилцинке с раскрытием двойной связи. Поскольку для цинка число встраиваний ограничено одним-двумя, то далее следует десорбция интермедиата в виде димерного алкена. Предлагаемый механизм (Рисунок 131) соответствует выводам в работе [167] о механизме олигомеризации этилена на цеолите Zn-ZSM-5 с участием аллильных частиц.

Следует отметить, что стадия встраивания молекулы алкена по связи Zn–C в аллилцинке может проходить по 1,2- или 2,1-механизму [839]. Как правило, такая реакция протекает по правилу наименьших стерических затруднений, то есть по 1,2-механизму. В случае превращения пропилена на цеолите $Zn^{2+}/H\text{-ZSM-5}$ основным продуктом является бензол, который может образоваться только из линейного C_6 алкена, гексена. Тогда можно предположить, что встраивание молекулы пропилена должно в основном проходить по 2,1-механизму. Однако 1,2-механизм исключать также нельзя, поскольку среди олигомерных продуктов присутствуют алкены с разветвлённым углеводородным скелетом.

Олигомерные алкены, образующиеся из $C_3\text{--}C_4$ алkenov, далее превращаются в ароматические углеводороды, в основном в бензол и толуол. Полученные результаты позволяют предположить механизм этого процесса, который также, вероятно, осуществляется с участием цинксодержащих центров. Отметим, что альтернативным вариантом является ароматизация олигомерных алкенов с участием БКЦ цеолита. Однако в этом случае интермедиатами превращения будут различные карбениевые ионы, включая ЦПК, а в качестве продуктов неизбежно будут образовываться малые алканы, чего не наблюдается экспериментально для цеолитов, модифицированных ионами Zn^{2+} , и видно лишь в небольшой степени для образца $ZnO/H\text{-BEA}$. Это согласуется с результатами исследования каталитических свойств цеолитов $H\text{-ZSM-5}$ и $Zn\text{-ZSM-5}$ применительно к конверсии бутена [190]. Было обнаружено, что введение цинка в цеолит приводит к существенному увеличению выхода БТК и, одновременно, уменьшению количества образующихся малых алканов. Авторы работы [190] объяснили полученные результаты участием цинковых центров в реакции ароматизации и предположили, что на поверхности катализатора должны образовываться цинк-аллильные интермедиаты, которые, тем не менее, напрямую не были обнаружены. В экспериментах, проведённых в рамках диссертационной работы, такие интермедиаты были обнаружены, причём не только на первых стадиях превращения, но и на заключительных, когда они существуют в форме делокализованных карбанионных (полиеновых) частиц. Таким образом, логично предложить механизм ароматизации алкенов именно с участием цинксодержащих центров и обнаруженных интермедиатов.

Рисунок 132 показывает, как цинксодержащие центры могут осуществлять ароматизацию алкенов. Превращение начинается с адсорбции и диссоциации алкена, продукта олигомеризации C₃–C₄ алкенов, на центре Zn²⁺···O[−] (Zn²⁺–O^{2−}) с образованием аллильной частицы. Далее происходит дегидрирование данного углеводородного интермедиата путём отщепления гидрид-иона, согласно механизму, предложенному в работе [138] для дегидрирования этана на Zn-модифицированном цеолите. В результате образуется диеновый углеводород, а десорбция водорода в составе фрагментов O–H и Zn–H даёт молекулу H₂. Образовавшийся диен вновь взаимодействует с центром Zn²⁺···O[−] (Zn²⁺–O^{2−}), что приводит к появлению делокализованных карбанионных (полиеновых) частиц, отрицательный заряд которых распределён между пятью атомами углерода. В результате дегидрирования полиеновой частицы образуется триен, который может далее диссоциировать по винильному положению на центре Zn²⁺···O[−] (Zn²⁺–O^{2−}), как это

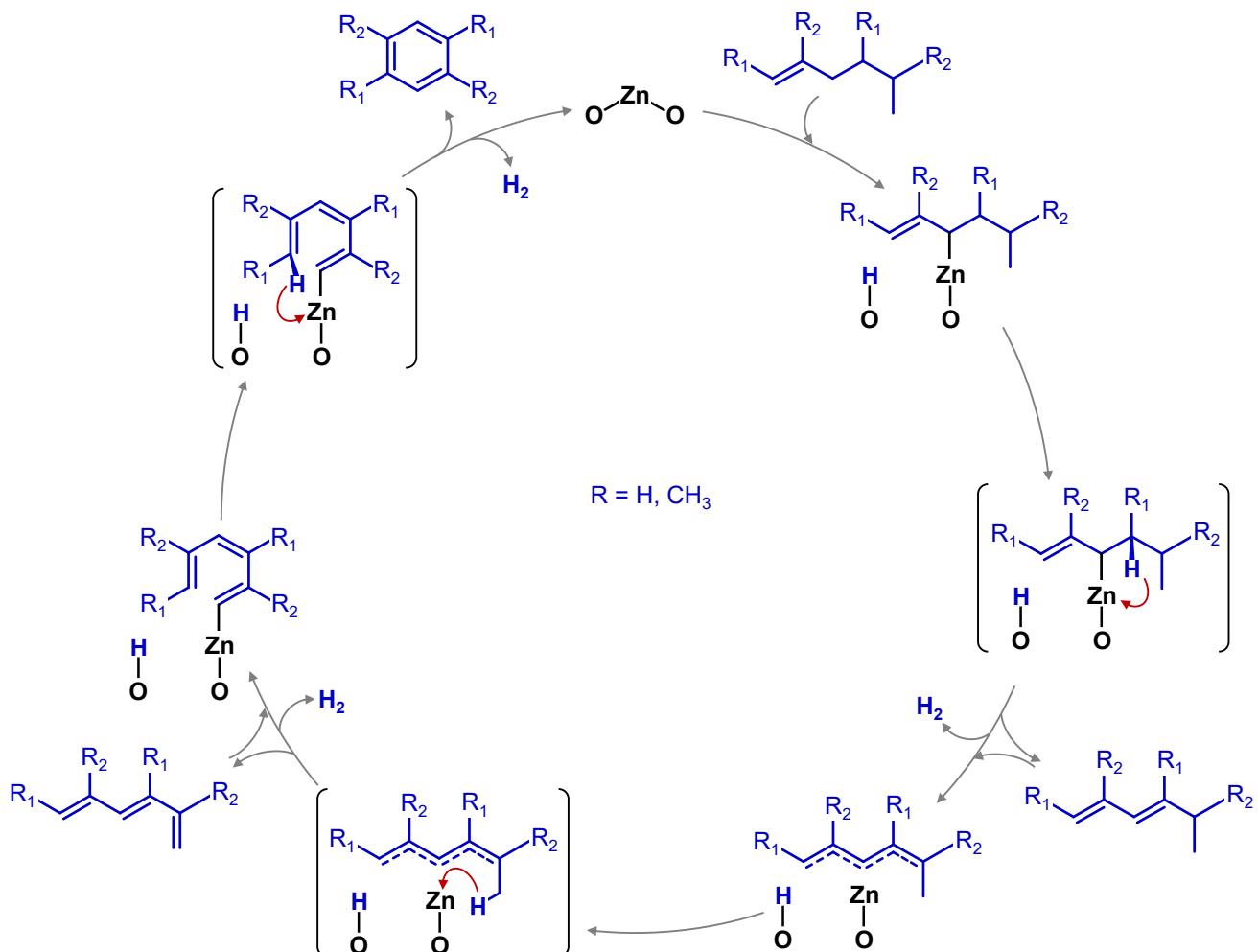


Рисунок 132 – Ароматизация олигомерных алкенов на цинксодержащих цеолитах ZSM-5 и бета, модифицированных ионами Zn²⁺ или оксо-кластерами ZnO, которые представлены в общем виде центром O–Zn–O

обнаружено для этилена (Рисунок 119, Рисунок 120). Превращение триена также возможно по пути образования алленовых частиц, которые обнаружены для случая превращения бутена на цеолите ZnO/H-BEA (Рисунок 126). Последующее дегидрирование образующегося интермедиата даёт ароматический углеводород, БТК. Альтернативный путь для заключительного этапа ароматизации – протонирование и циклизация триена с участием БКЦ с дальнейшим депротонированием циклического интермедиата и образованием ароматического углеводорода – вклад которого можно считать минимальным.

В заключении данного раздела отметим, что полученные с помощью методов ^{13}C ЯМР КП/ВМУ, ИКС и DFT данные позволили обнаружить и идентифицировать основные интермедиаты превращения C₃–C₄ алкенов на цеолитах ZSM-5 и бета, модифицированных ионами Zn²⁺ или оксо-кластерами ZnO, а также установить механизмы олигомеризации и ароматизации алкенов с участием цинксодержащих центров. В рамках предложенных механизмов найдено объяснение высокой селективности по ди- и тримерным алкенам, а также БТК, наблюдаемой для Zn-модифицированных цеолитных катализаторов.

5.5 Ag-содержащий цеолит ZSM-5

5.5.1 Интермедиаты и продукты превращения пропилена

Впервые активность Ag-модифицированных цеолитов в ароматизации лёгких алканов и алкенов была продемонстрирована в работе [840]. Обнаружено, что конверсия бутена-1 на образце Ag/H-ZSM-5 достигает более 99 %, а ароматические углеводороды образуются с высокой селективностью. Авторы [840] предположили, что активными центрами являются катионы серебра(I). В недавних работах [169, 170], в которых изучали превращение этилена, подтвердили промотирующий эффект серебра на реакцию ароматизации алкенов. Кроме того, в работе [169] показали, что дегидрирующая способность Ag-модифицированных цеолитов выше по сравнению с Zn- и Ga-содержащими цеолитами. Данные, полученные экспериментальными [177] и теоретическими [170] методами, показывают, что ионы Ag⁺ образуют прочные комплексы с молекулами этилена, однако предполагается, что ароматизация алкенов проходит с участием БКЦ [170]. Таким образом, к настоящему моменту в литературе отсутствует объяснение промотирующего влияния серебра на каталитические свойства модифицированных цеолитов. Механизм ароматизации алкенов на таких катализаторах также остаётся неизвестным. В связи с этим в рамках диссертационной работы была поставлена задача изучить механизм превращения пропилена на серебросодержащем цеолите ZSM-5. В разделе представлены результаты соответствующего исследования, которое проводили для образца Ag/H-ZSM-5(2) (раздел 1.2.3, серия MFI-1) методами ЯМР ВМУ на ядрах ^{13}C и ИК-Фурье спектроскопии. Для экспериментов

методом ЯМР в качестве реагентов использовали ($3\text{-}^{13}\text{C}$)пропилен ($\text{H}_2\text{C=CH-}^{13}\text{CH}_3$) и ($2\text{-}^{13}\text{C}$)пропилен ($\text{H}_2\text{C=}^{13}\text{CH-CH}_3$), содержащие селективную метку углерода-13 в положении С-3 и С-2, соответственно. Обсуждаемые результаты детально описаны в работах [198, 200]. Напомним, что результаты исследования превращения этилена на цеолите Ag/H-ZSM-5(1) представлены в разделе 3.3.2 (Рисунок 57).

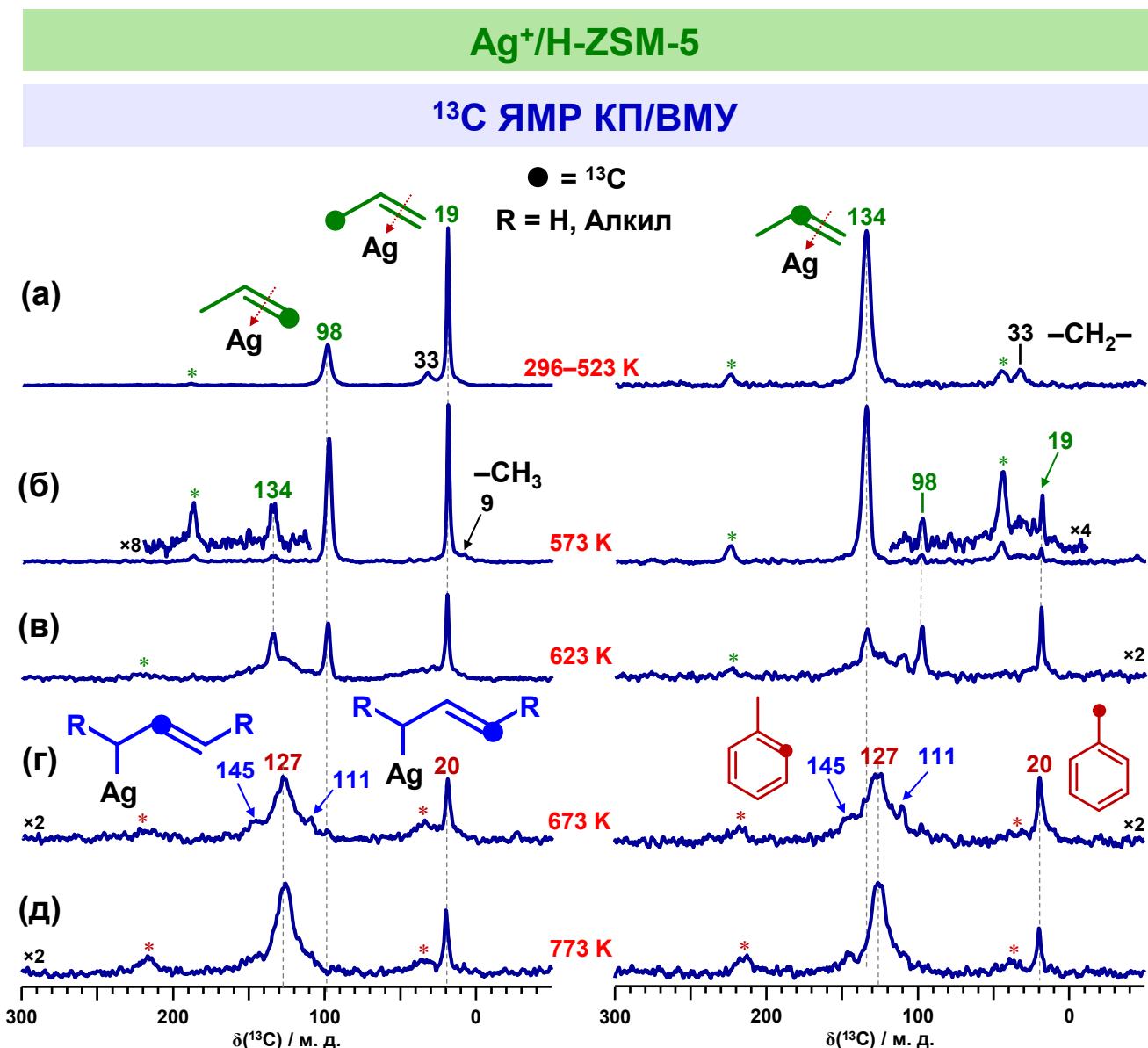


Рисунок 133 – Спектры ЯМР КП/ВМУ на ядрах ^{13}C пропилена, адсорбированного на цеолит Ag/H-ZSM-5, при 296 K (а) и после прогрева при 423–523 K (а), 573 K (б), 623 K (в), 673 K (г) и 773 K (д) в течение 5 мин; в качестве реагентов использовали ($3\text{-}^{13}\text{C}$)пропилен (слева) и ($2\text{-}^{13}\text{C}$)пропилен (справа), содержащие селективную метку углерода-13 в группе $-\text{CH}_3$ и $-\text{CH}=$, соответственно; боковые полосы вращения обозначены символом *

Рисунок 133 показывает спектры ^{13}C ЯМР КП/ВМУ пропилена, адсорбированного на цеолит Ag/H-ZSM-5, при температурах 296–773 К. Наблюдаемые спектры существенным образом отличаются от полученных для пропилена на цеолите H-ZSM-5 (Рисунок 110). Наиболее яркой чертой для пропилена на Ag/H-ZSM-5 является отсутствие каких либо превращений, включая олигомеризацию, при температурах менее 573 К, при этом исходный алкан проявляет сигналы с необычными химическими сдвигами на 98 (=CH₂, C-1), 134 (=CH–, C-2) и 19 м. д. (–CH₃, C-3). Присутствие в спектре ($3\text{-}^{13}\text{C}$)пропилена двух сигналов на 98 и 19 м. д. говорит об осуществлении реакции сдвига двойной связи C=C. Сигнал от группы =CH₂ пропилена сдвинут в сильное поле на 18 м. д. относительно сигнала, наблюдаемого для растворённого алкена [582]. Это указывает на образование π -комплекса пропилена с ионами Ag⁺, причём, исходя из сдвига сигнала от группы =CH₂, можно предположить преобладание вклада обратного π -донирования d-электронов серебра на π^* -орбитали пропилена [180].

Заметное превращение пропилена начинается при температурах > 623 К, что говорит об относительно высокой стабильности обнаруженного π -комплекса. В качестве продуктов наблюдаются олигомерные алкены по сигналам на 9 (–CH₃), 33 (–CH₂–) м. д. и 120–130 м. д. от фрагментов $>\text{C}=\text{C}<$ [723]. При 573–623 К наблюдается перемешивание метки ^{13}C между C-2 и C-3, C-1 позициями в π -комплексе пропилена, что следует из появления сигнала на 134 м. д. в спектрах ($3\text{-}^{13}\text{C}$)пропилена и сигналов на 98 и 19 м. д. в спектрах ($2\text{-}^{13}\text{C}$)пропилен. Такая реакция реализуется, согласно работе [834], с участием БКЦ цеолита путём образования протонированных циклопропановых интермедиатов (Рисунок 134). При температурах 623–673 К сначала появляются, а потом исчезают сигналы на 145 и 111 м. д. от карбанионных аллильных частиц [136, 832-834]. Следует отметить, что в случае Zn-содержащих цеолитов к таким интермедиатам отнесли сигналы на 90 и 140–144 м. д. Соответственно, в случае цеолита Ag/H-ZSM-5 отнесение сигнала на 111 м. д. не является однозначным и он может принадлежать олигомерным алканам. Однако если этот сигнал отнести к олигомеру пропилена, то он должен принадлежать терминальным группам =CH₂ [723], которые вряд ли могут быть обнаружены при

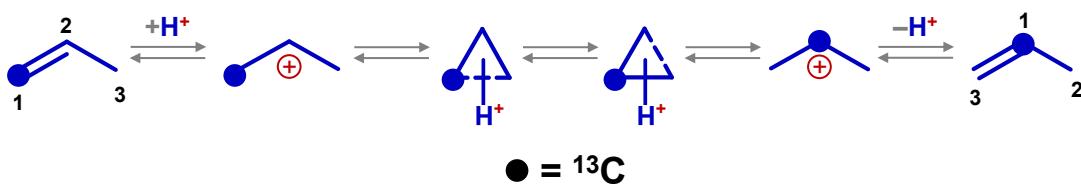


Рисунок 134 – Реакция перемешивания метки ^{13}C между позициями C-1 и C-2 в молекуле пропилена с участием БКЦ цеолита

температурах 623–673 К. В случае образования олигомеров с терминальными двойными связями, они быстро изомеризуются на БКЦ в алкены с внутренними двойными связями [214, 389]. В таком случае имеет смысл отнести сигналы на 111 и 145 м. д. к аллильным интермедиатам, образующимся с участием ионов Ag^+ . Такое отнесение также соответствует появлению новых БКЦ (групп $\text{Si}-\text{O}(\text{H})-\text{Al}$) в ходе реакции пропилена при температуре > 623 К, что обнаруживается методом ^1H ЯМР ВМУ (Рисунок 135). При температурах 673–773 К в спектрах ^{13}C ЯМР КП/ВМУ (Рисунок 133) появляются сигналы на 127 и 20 м. д. от групп $=\text{CH}-$ и $-\text{CH}_3$ в составе БТК, соответственно [582]. Интересно, что в спектрах не обнаруживаются сигналы от малых алканов даже при 773 К. Лишь незначительные количества метана (сигнал на 0,5 м. д.) наблюдаются в спектрах ^1H ЯМР ВМУ (Рисунок 135), что согласуется с результатами каталитических экспериментов из работы [840] по конверсии бутена-1 на Ag-ZSM-5, в которой авторы детектировали небольшую концентрацию C_1 – C_4 алканов на выходе из реактора.

Далее использовали метод ИКС, чтобы изучить превращение пропилена на цеолите Ag/H-ZSM-5 при температурах 296–673 К. Рисунок 136 показывает полученные ИК-спектры, Таблица 23 приводит отнесение наблюдаемых полос поглощения. При 296 К ИК-спектр содержит

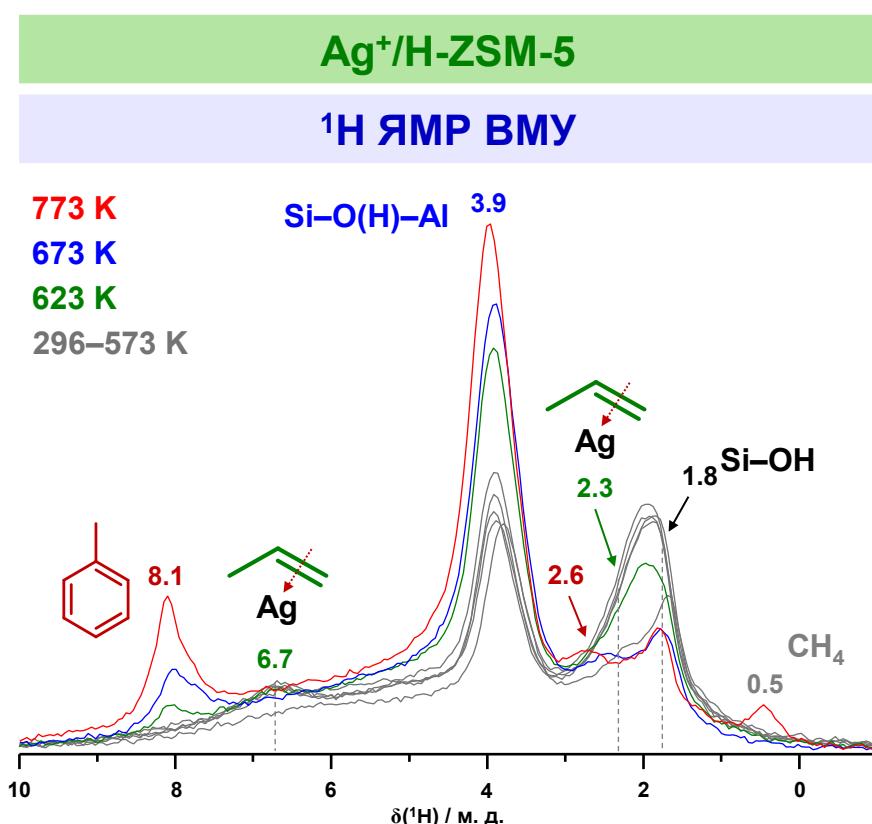


Рисунок 135 – Спектры ЯМР ВМУ на ядрах ^1H пропилена, адсорбированного на цеолит Ag/H-ZSM-5, при 296 К и после прогрева при 523–773 К в течение 5 мин

в основном полосы поглощения, характерные для пропилена, при этом в области валентных колебаний связи C=C обнаруживаются сразу несколько полос $\nu(C=C)$ на 1576, 1587, 1595, 1620 см^{-1} . Напомним, что физически адсорбированный пропилен на цеолитах, проявляет полосу $\nu(C=C)$ на 1640 см^{-1} [534]. Ранее полосы $\nu(C=C)$ в области 1575–1595 см^{-1} наблюдались для пропилена в растворе, содержащем ионы Ag^+ [841], и при адсорбции на Ag-модифицированные

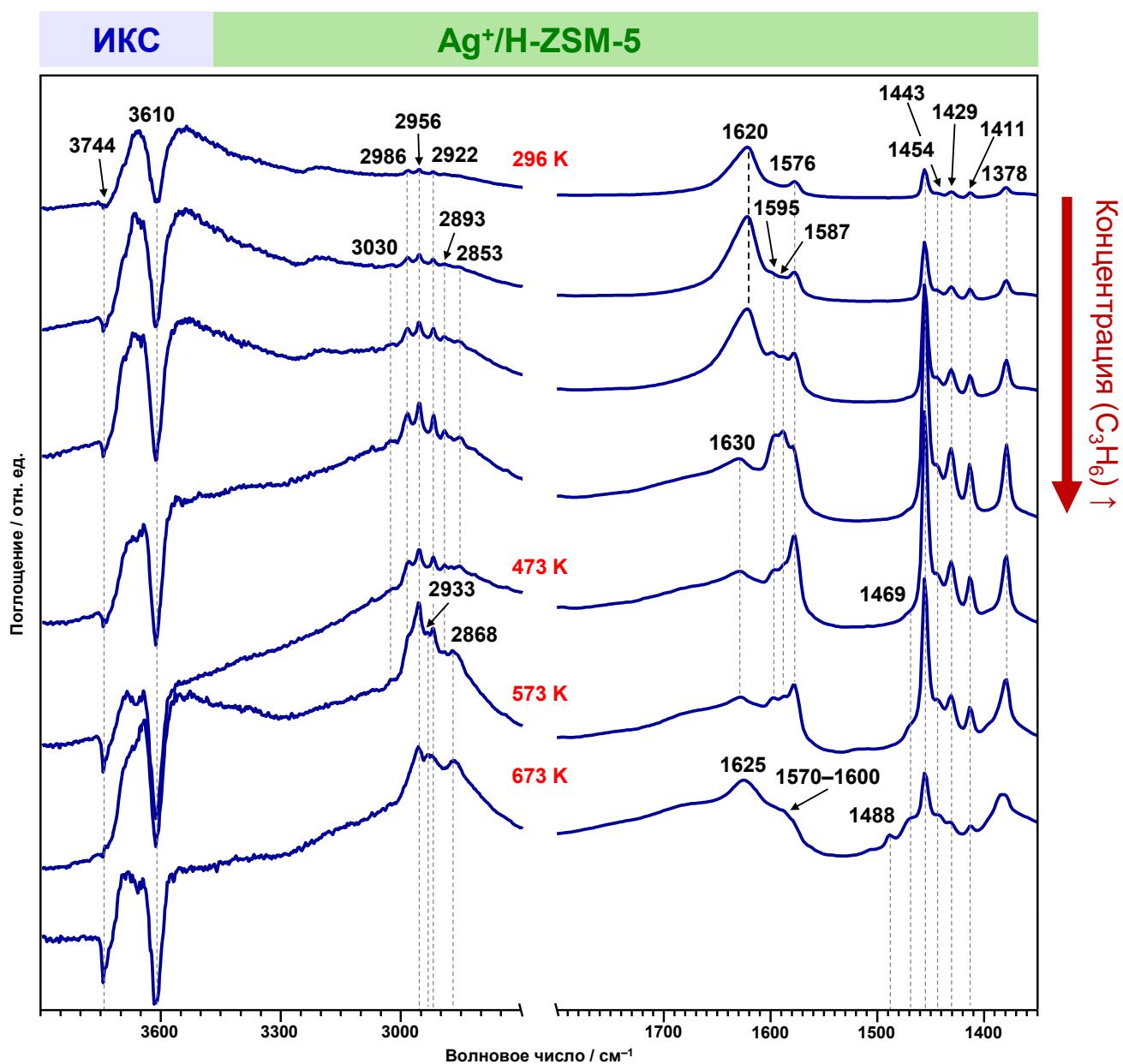


Рисунок 136 – ИК-Фурье спектры пропилена, адсорбированного на цеолит Ag/H-ZSM-5, при температуре 296 К и после прогрева при 473–673 К в течение 5 мин; на образец цеолита последовательно при 296 К адсорбировали несколько доз пропилена до достижения концентрации 100, 200, 410 и 840 $\mu\text{моль}/\text{г}$; представлены разностные спектры, полученные в результате вычитания спектра исходного чистого цеолита

Таблица 22 – Отнесение полос поглощения при определённых волновых числах ω (см^{-1}) в ИК-спектрах пропилена на цеолите $\text{Ag}^+/\text{H-ZSM-5}$

$\omega / \text{см}^{-1}$	Соединение	Группа	Мода	Ссылка
1378	π -Комплекс пропилена с ионами Ag^+	$-\text{CH}_3$	$\delta_s(\text{CH}_3)$	[441, 533, 534]
1411		$=\text{CH}_2$	$\delta(\text{CH}_2)$	
1429, 1443,		$-\text{CH}_3$	$\delta_a(\text{CH}_3)$	
1454				
1576, 1587,		$-\text{C}(\text{H})=\text{CH}_2$	$\nu(\text{C}=\text{C})$	[178, 180, 841,
1595				842]
2853, 2893		$-\text{CH}_3$	$2\delta_a(\text{CH}_3)$	[441, 533, 534]
2922			$\nu_s(\text{CH}_3)$	
2956			$\nu_a(\text{CH}_3)$	
2986		$=\text{CH}_2$	$\nu_s(\text{CH}_2)$	
3030		$-\text{CH}=$	$\nu(\text{CH})$	
1620	π -Комплекс пропилена с БКЦ	$-\text{C}(\text{H})=\text{CH}_2$	$\nu(\text{C}=\text{C})$	[45, 534]
1469	Олигомерные алкены	$-\text{CH}_3, -\text{CH}_2-, -\text{CH}=$	$\delta_a(\text{CH}_3), \delta(\text{CH}_2), \delta(\text{CH})$	[88, 441]
1620–1680		$>\text{C}=\text{C}<$	$\nu(\text{C}=\text{C})$	
2868		$-\text{CH}_3$	$2\delta_a(\text{CH}_3), \nu_s(\text{CH}_3)$	
2933		$-\text{CH}_2-$	$\nu_a(\text{CH}_2)$	
1570–1600	Аллильные карбкатионы	$[\text{C}-\text{C}=\text{C}]^-$	$\nu_a(\text{C}-\text{C}=\text{C}^-)$	[136, 843]
1383	БТК	$-\text{CH}_3$	$\delta_s(\text{CH}_3)$	[441, 758, 759]
1488, 1625		Атомы кольца	$\nu(\text{C}=\text{C})$	

цеолиты [178, 180, 842]. Следовательно, полосы на 1576, 1587 и 1595 см^{-1} можно уверенно отнести к различным π -комплексам пропилена с центрами Ag^+ в цеолите Ag/H-ZSM-5. Интересно, что в данном случае видим сразу несколько отдельных полос, т. е. можем различить π -комpleксы, что, по-видимому, отражает расположение ионов Ag^+ в структурно отличающихся центрах каркаса цеолита, например, в α -, β -, γ -центрах и т. п. [505] (Рисунок 29). Видно также, что по мере увеличения концентрации адсорбируемого пропилена число полос $\nu(\text{C}=\text{C})$, относящихся к π -комплексам, изменяется: первой появляется полоса на 1576 см^{-1} , далее – полосы на 1587 и 1595 см^{-1} . Вероятно, это отражает относительную стабильность π -комплексов пропилена со структурно разными центрами Ag^+ .

Полосу на 1620 см^{-1} можно отнести к валентному колебанию связи $\text{C}=\text{C}$ в π -комплексе пропилена с БКЦ, поскольку в других случаях [45, 534] (Рисунок 111, Рисунок 122) полосы $\nu(\text{C}=\text{C})$ для таких π -комплексов обнаруживаются на 1628–1633 см^{-1} . Такое предположение подтверждается наблюдением H-связанных групп $\text{Si}–\text{O}(\text{H})–\text{Al}$ при адсорбции пропилена, что проявляется в ИК-спектре как снижение интенсивности полосы $\nu(\text{OH})$ на 3610 см^{-1} и одновременное появление широкой полосы в области 3500–3000 см^{-1} . В ранних работах [178, 180] полоса на 1620 см^{-1} не наблюдалась, но адсорбция пропилена изучалась для образцов цеолитов, в которых БКЦ были полностью обменяны на ионы Ag^+ . Это также является свидетельством, хотя и косвенным, в пользу предлагаемого отнесения. Нельзя не отметить, что обсуждаемая полоса на 1620 см^{-1} существенно более широкая и сдвинута в красную область относительно полосы на 1633 см^{-1} , наблюданной для пропилена на цеолите H-ZSM-5 (Рисунок 111). Такой эффект можно объяснить влиянием ионов Ag^+ на свойства рядом расположенных БКЦ.

Увеличение концентрации пропилена, равно как и повышение температуры до 473–573 К, ведёт к его олигомеризации, о чём свидетельствуют перекрывающиеся полосы $\nu(\text{C}=\text{C})$ на 1630–1680 см^{-1} , полосы валентных (2868 и 2933 см^{-1}) и деформационных (1469 см^{-1}) колебаний метильных и метиленовых групп олигомерных алканов [441]. Адсорбционные π -комплексы пропилена с ионами Ag^+ наблюдаются на поверхности цеолита до 573 К. При 673 К в спектрах появляются полосы $\nu(\text{C}=\text{C})$ на 1625 и 1488 см^{-1} , соответствующие ароматическим углеводородам БТК. Примечательно, что полоса $\nu(\text{C}=\text{C})$ ароматических углеводородов на цеолите H-ZSM-5 наблюдается на 1495 см^{-1} , а для цеолита Ag/H-ZSM-5 такая полоса сдвинута на 1488 см^{-1} , что говорит о специфическом взаимодействии молекул БТК с ионами Ag^+ [180]. Исчезновение полос π -комплексов пропилена при 673 К сопровождается появлением полос в области 1600–1570 см^{-1} , которые показывают образование карбанионных аллильных частиц [136, 843], что соответствует данным метода ^{13}C ЯМР КП/ВМУ (Рисунок 133).

5.5.2 Механизм ароматизации пропилена

Данные, полученные с использованием методов ^{13}C ЯМР КП/ВМУ и ИКС, показывают, что, как и в случаях Cu- и Zn-модифицированных цеолитов, превращение пропилена на образце Ag/H-ZSM-5 по своему характеру отличается от немодифицированного H-ZSM-5 и имеет следующие особенности. При адсорбции на цеолит Ag/H-ZSM-5 пропилен образует стабильные при температурах 296–573 К π -комpleксы с ионами Ag^+ . Методом ИКС удалось обнаружить как минимум три π -комплекса, которые отличаются положением характеристической полосы $\nu(\text{C}=\text{C})$. Исходя из температуры, необходимой для начала интенсивного превращения пропилена, ионы Ag^+ образуют более прочные π -комплексы с алканом, чем Zn^{2+} и Cu^{2+} (разделы 5.3.1 и 5.4.2). Повышение температуры реакции до 623 К приводит к началу олигомеризации пропилена на Ag/H-ZSM-5, интермедиатами которой являются аллильные частицы. При дальнейшем увеличении температуры до 773 К образуются простые ароматические углеводороды, причём промежуточными частицами этого процесса являются карбанионные аллильные частицы, а не ЦПК. Малые алканы в продуктах превращения пропилена практически не обнаруживаются, исключая небольшое количество метана. Взаимодействие пропилена с БКЦ также наблюдается при 573–623 К и приводит в незначительной степени к олигомеризации при 296–573 К и перемешивании ^{13}C -метки в молекуле алкена.

Важным наблюдением является то, что как исходный пропилен, так и промежуточные аллильные частицы и конечные ароматические углеводороды непосредственно взаимодействуют с ионами Ag^+ , а значит, с большей долей вероятности, превращаются именно с участием таких катионных центров. Превращение пропилена на Ag/H-ZSM-5 начинается при температурах выше 623 К и осуществляется по пути, отличному от механизмов олигомеризации (Рисунок 2) и сопряжённой полимеризации на H-ZSM-5 (Рисунок 3). Имеющиеся экспериментальные результаты убедительно показывают, что олигомеризация и ароматизация проходят по карбанионному механизму (Рисунок 137) на центрах Ag^+ с образованием аллильных поверхностных интермедиатов, который подробно разобран на примере Zn-модифицированных цеолитов (Рисунок 131, Рисунок 132). В общих чертах основные стадии предлагаемого механизма можно описать следующим образом. Сначала происходит адсорбция пропилена на цеолит в виде π -комплекса с ионом Ag^+ . Далее следует диссоциация связи C–H в метильной группе на центре $\text{Ag}^+\cdots\text{O}^-$ с образованием серебро-аллильного интермедиата, который обеспечивает рост углеводородной цепи путём встраивания второй молекулы алкена по связи Ag–C. Затем Ag-центры проводят последовательную дегидроциклизацию ненасыщенных олигомерных частиц, как предполагается в работах [170, 844], что в конечном итоге даёт бензол. Стоит отметить, авторы работы [840] предлагали, что катионы серебра способны дегидрировать алкены,

что отражено в обсуждаемом механизме (Рисунок 137) и показано детально для случая Zn-модифицированных цеолитов (Рисунок 132).

Отличительная черта превращения пропилена на цеолите Ag/H-ZSM-5, как отмечалось выше, – отсутствие малых алканов среди продуктов превращения. Данное наблюдение можно интерпретировать таким образом, что водород, неизбежно образующийся в результате дегидрирования и ароматизации алkenов, не участвует в реакциях крекинга или гидрогенолиза. Это, как можно понять, и обеспечивает высокую селективность превращения алkenов и алканов в ароматические углеводороды на Ag-содержащих цеолитах по сравнению с немодифицированными цеолитами или цеолитами, модифицированными другими металлами [169, 840]. В таком случае возникает вопрос, куда расходуется водород, поскольку он не

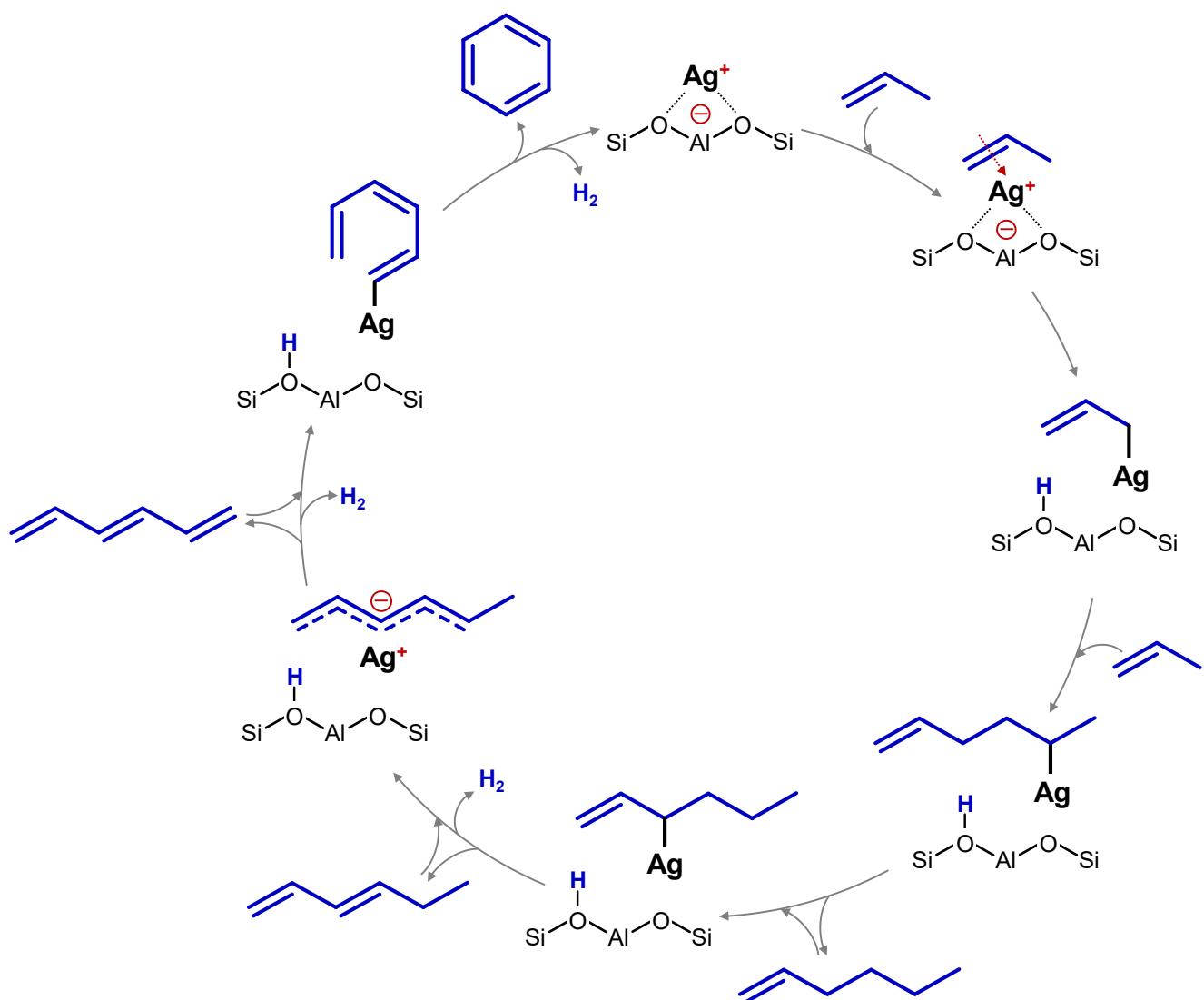


Рисунок 137 – Олигомеризация и ароматизация пропилена на серебросодержащем цеолите ZSM-5, модифицированном ионами Ag^+

обнаруживается методом ^1H ЯМР ВМУ (Рисунок 135) в ходе превращения пропилена. Можно предположить, что ионы Ag^+ поглощают водород. Действительно, метод РФЭС показывает (Рисунок 138а), что состояние частиц серебра изменяется после реакции с пропиленом при 773 К по сравнению с исходным (Рисунок 15). Значение модифицированного Оже-параметра [293] до реакции равно 725,0 эВ, что соответствует ионам Ag^+ [294-296], а после реакции – 725,8 эВ, что характеризует состояние серебра как Ag^0 [294-296]. Другими словами, в ходе превращения пропилена катионы серебра(I) восстанавливаются водородом, что ранее уже наблюдалось для аналогичных образцов [845]. Кроме того, в работе [170] сообщалось о присутствии металлического серебра в отработавшем катализаторе Ag-ZSM-5.

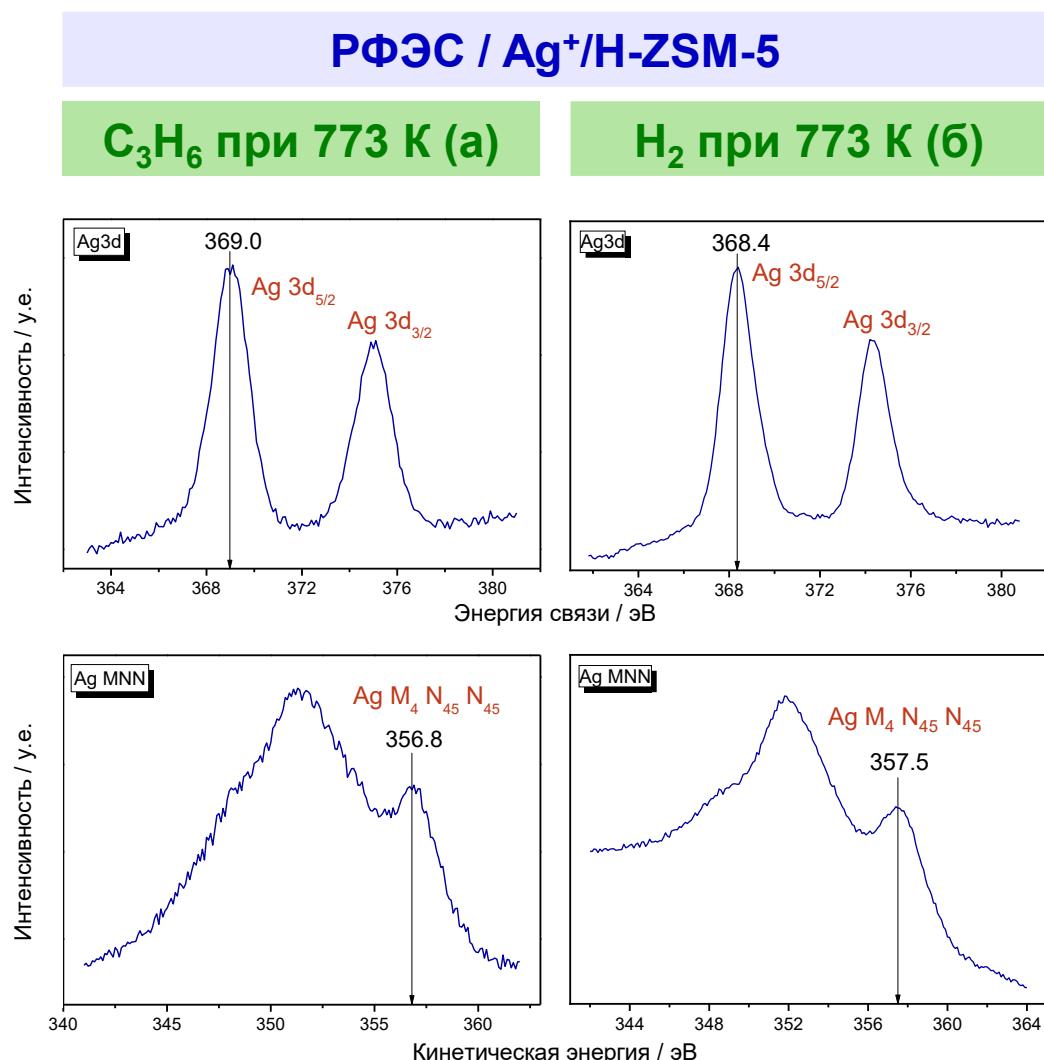


Рисунок 138 – Остовный спектр Ag 3d и Оже-спектр Ag MNN цеолита Ag/H-ZSM-5 после реакции с пропиленом при 773 К в течение 5 мин (а) или после обработки цеолита Ag/H-ZSM-5 водородом (500 мбар) при 773 К в течение 10 минут

Являются ли частицы восстановленного серебра активными или этот путь ведёт к дезактивации цеолита Ag/H-ZSM-5? Для ответа на этот вопрос провели дополнительный эксперимент. Образец цеолита Ag/H-ZSM-5 предварительно обработали молекулярным водородом при 773 К, что привело к восстановлению ионов Ag^+ как показывают данные метода РФЭС (Рисунок 138б). Модифицированный Оже-параметр для восстановленного Ag/H-ZSM-5 составляет 725,9 эВ, что соответствует состоянию Ag^0 [294-296]. Спектры ^{13}C ЯМР (КП)/ВМУ, полученные для превращения пропилена на таком образце (Приложение 4), представляют картину, как если бы алкен превращался на немодифицированном цеолите H-ZSM-5 (Рисунок 110): наблюдается интенсивная олигомеризация пропилена при низких температурах, а при повышении температуры начинается сопряженная полимеризация, что приводит к образованию ароматических углеводородов и малых алканов. Единственным отличием, наблюдаемым для восстановленного цеолита Ag/H-ZSM-5 по сравнению с H-ZSM-5, является обнаружение сигнала на 89 м. д., принадлежащего поверхностным алкокси-частицам, которые являются результатом протонирования алkenов БКЦ [56]. Таким образом, полученные данные показывают, что превращение пропилена происходит с участием БКЦ, а значит частицы Ag^0 неактивны. Отметим, что, согласно работе [846], восстановление ионов Ag^+ в цеолитах является обратимым, и частицы Ag^0 могут быть окислены с помощью молекулярного кислорода.

Итак, в данном разделе обсуждались результаты, полученные с помощью методов ^{13}C ЯМР КП/ВМУ, ИКС и РФЭС, которые позволили обнаружить и идентифицировать основные интермедиаты превращения пропилена на цеолите ZSM-5, модифицированном ионами Ag^+ , и, как следствие, установить механизмы олигомеризации и ароматизации алкена с участием серебросодержащих центров. Важно, что заметное превращение пропилена на цеолите Ag/H-ZSM-5 начинается при относительно высоких температурах (≥ 623 К), поскольку адсорбционный π -комплекс алкена с ионами Ag^+ чрезвычайно стабилен. При таких условиях катионы серебра(I) восстанавливаются до состояния Ag^0 образующимся водородом, что обеспечивает низкий выход малых алканов и высокую селективность по БТК, но приводит к дезактивации катализатора.

5.6 In-содержащие цеолиты бета и ZSM-5

В разделе представлены результаты исследования превращений C₂–C₄ алкенов на цеолитах ZSM-5 и бета, модифицированных индием: $\text{InO}^+/\text{H-ZSM-5}$ (серия MFI-2, раздел 1.2.4), $\text{InO}^+/\text{H-BEA}$ (серия BEA-3, раздел 1.2.4), $\text{InO}^+/\text{H-ZSM-5}$ (серия MFI-4, раздел 1.2.4). Эксперименты проводили с использованием методов ЯМР ВМУ на ядрах ^{13}C , ИК-Фурье спектроскопии и DFT. Для экспериментов методом ЯМР в качестве реагентов использовали

(3- ^{13}C)пропилен ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-^{13}\text{CH}_3$) и (2- ^{13}C)пропилен ($\text{H}_2\text{C}=^{13}\text{CH}-\text{CH}_3$), содержащие селективную метку углерода-13 в положении С-3 и С-2; (1- ^{13}C)бутен-1 ($\text{H}_2^{13}\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$), содержащий селективную метку углерода-13 в положении С-1; (2- ^{13}C)изобутен ($\text{H}_2\text{C}=^{13}\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3$) и (1- ^{13}C)изобутен ($\text{H}_2^{13}\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3$), содержащие селективную метку углерода-13 в положении С-2 и С-1. Обсуждаемые результаты детально описаны в работах [201-204].

Интермедиаты и продукты превращения C₂–C₄ алканов

Рисунок 139 показывает спектры ^{13}C ЯМР КП/ВМУ этилена, адсорбированного на цеолит InO⁺/H-ZSM-5, при температурах 298–673 К. Исходный алкан не наблюдается уже при температуре 298 К, в спектре преобладают сигналы от олигомерных алканов на 13, 24, 32 и 40 м. д., принадлежащие метильным и метиленовым группам, и на 130–140 м. д. от фрагментов C=C [68, 681-683, 847]. Наблюдаемые сигналы типичны для малоразветвлённых алканов. Увеличение температуры реакции до 473 К приводит к появлению новых сигналов на 9, 34 и 47 м. д., которые можно отнести к разветвлённым алканам [68, 681, 848]. Также в спектре начинают наблюдаться сигналы на 153 и 250 м. д., принадлежащие метилзамещённым ЦПК [56, 69, 849]. Образование ароматических углеводородов БТК обнаруживается при температурах 573–673 К (сигналы на 20 и 130 м. д. [582]).

Аналогичная картина превращения наблюдается и в случае пропилена и бутена на цеолитах InO⁺/H-BEA и InO⁺/H-ZSM-5, соответственно (Рисунок 140 и Рисунок 141). Уже при комнатной температуре происходит интенсивная олигомеризация алканов, а с повышением температуры образуются бензол и толуол (ксилол). В качестве интермедиатов ароматизации обнаруживаются ЦПК, что говорит в пользу осуществления механизма сопряжённой полимеризации (Рисунок 3) [54, 56, 59, 82-84]. Интересно, что при этом образование заметных количеств малых алканов не наблюдается, что является неотъемлемой частью данного механизма. Это, вероятно, связано с тем, что на самом деле вклад БКЦ в олигомеризацию (Рисунок 2) и ароматизацию алканов незначителен и данные реакции идут с участием In-содержащих центров и других поверхностных углеводородных частиц, которые не обнаруживаются вследствие высокой реакционной способности. В случае превращения пропилена можно заметить, что при 573 К образуется CO₂, что говорит о возможном участии алканов в реакциях окисления, как это наблюдалось для C₃–C₄ алканов на In-модифицированных цеолитах (раздел 4.2.2).

Превращение бутена на цеолите InO⁺/H-ZSM-5 также изучили методом ИКС (Рисунок 142, Таблица 23). При температурах 296–373 К ИК-спектры показывают полосы, принадлежащие колебательным модам бутена: на 1383, 1443, 1458, 1468, 2860, 2927 и 2960 см⁻¹ от валентных и деформационных колебаний группы –CH₃ [533, 534]; 1590 и 1617 см⁻¹ от валентных колебаний

групп C=C [534]. Важно отметить, что частота колебания связи C=C ($\nu_{C=C}$) смещена в красную область относительно газообразного бутена, который обычно проявляет полосу $\nu_{C=C}$ на 1644, 1648 см⁻¹ (бутен-1) и 1667, 1682 см⁻¹ (цис-бутен-2, транс-бутен-2, соответственно) [534]. Такой сдвиг, как уже обсуждалось ранее, говорит об образовании π -комплексов бутена с центрами InO⁺. В спектрах также видны полосы на 1641 и 1369 см⁻¹, относящиеся к колебаниям $\nu(C=C)$ и

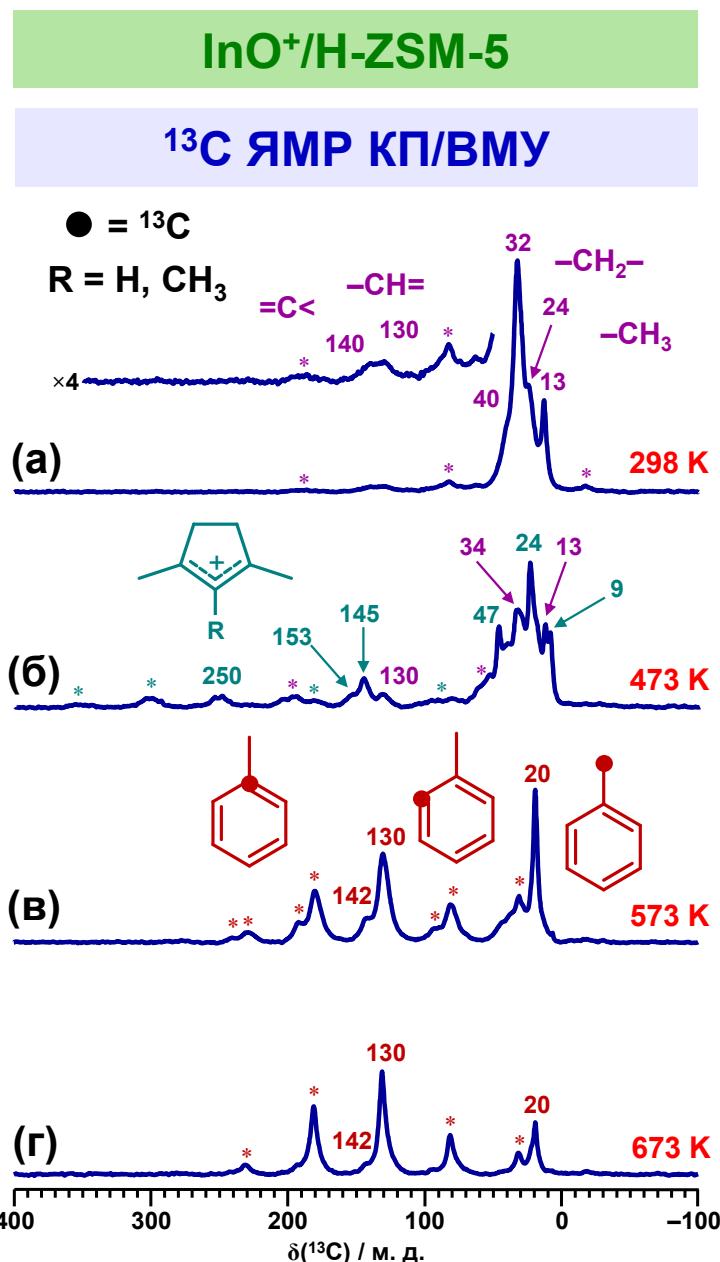


Рисунок 139 – Спектры ЯМР КП/ВМУ на ядрах ¹³C этилена, адсорбированного на цеолит InO⁺/H-ZSM-5, при 298 K (а) и после прогрева при 473 K (б), 573 K (в) и 673 K (г) в течение 20 мин; реагент – (1-¹³C)этилен, содержащий одну метку ¹³C на молекулу; боковые полосы вращения обозначены символом *

$\delta_s(\text{CH}_3)$ олигомерных алканов [441], при этом полоса $\nu(\text{C}=\text{C})$ сдвигается в положение 1643–1646 cm^{-1} при повышении температуры до 423–573 К. Также можно обнаружить слабоинтенсивные полосы на 2747 cm^{-1} от колебания $\nu_s(\text{CH}_2)$ фрагмента $\text{M}-\text{CH}_2-$ (M – атом металла) и на 1540 cm^{-1} от колебания $\nu_a(\text{C}-\text{C}=\text{C}^-)$, характерного для аллильных частиц [756, 757]. Интенсивность данных полос постепенно увеличивается с ростом температуры с 296 до 423 К,

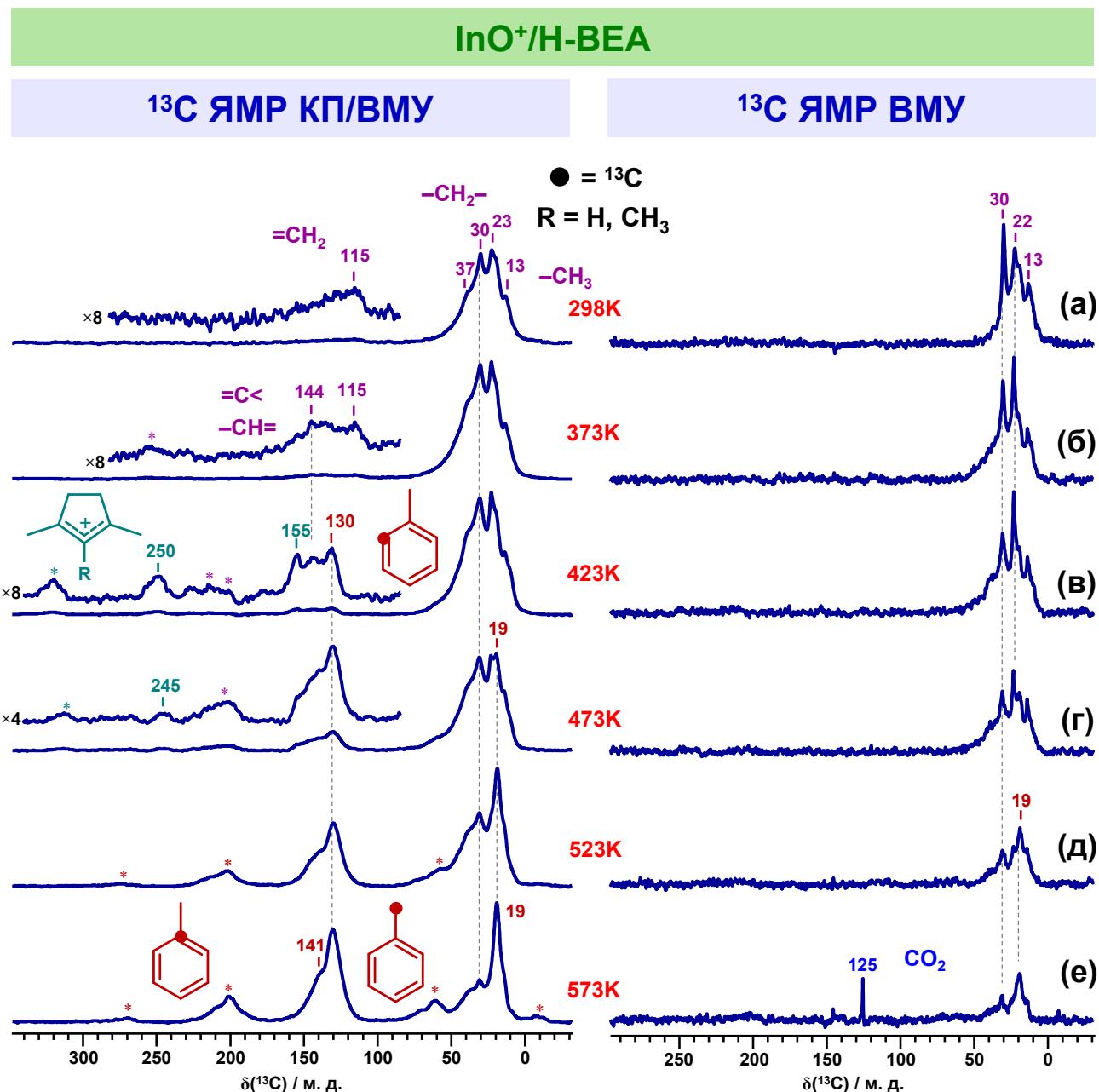


Рисунок 140 – Спектры ЯМР КП/ВМУ (слева) и ЯМР ВМУ (справа) на ядрах ^{13}C пропилена, адсорбированного на цеолит $\text{InO}^+/\text{H-BEA}$, при 298 К (а) и после прогрева при 373–573 К (б–е) в течение 20 мин; в качестве реагента использовали $(3-\text{C}^{13})$ пропилен, содержащий селективную метку углерода-13 в группе $-\text{CH}_3$; боковые полосы вращения обозначены символом *

одновременно растёт интенсивность полос олигомерных алканов, что свидетельствует в пользу осуществления олигомеризации с участием аллильных интермедиатов. При температурах 423–523 К в ИК-спектрах можно наблюдать полосы на 1512, 1483, 1334 см⁻¹, относящиеся к колебаниям $\nu_a(C-C=C^+)$ и $\delta_s(CH_3)$ метилзамещённых ЦПК [88]. Также обнаруживается полоса на 1612 см⁻¹, которая, вероятно, относится к полиеновым частицам [441]. Превращение бутена, в конечном итоге, ведёт к образованию ароматических углеводородов состава БТК, которые

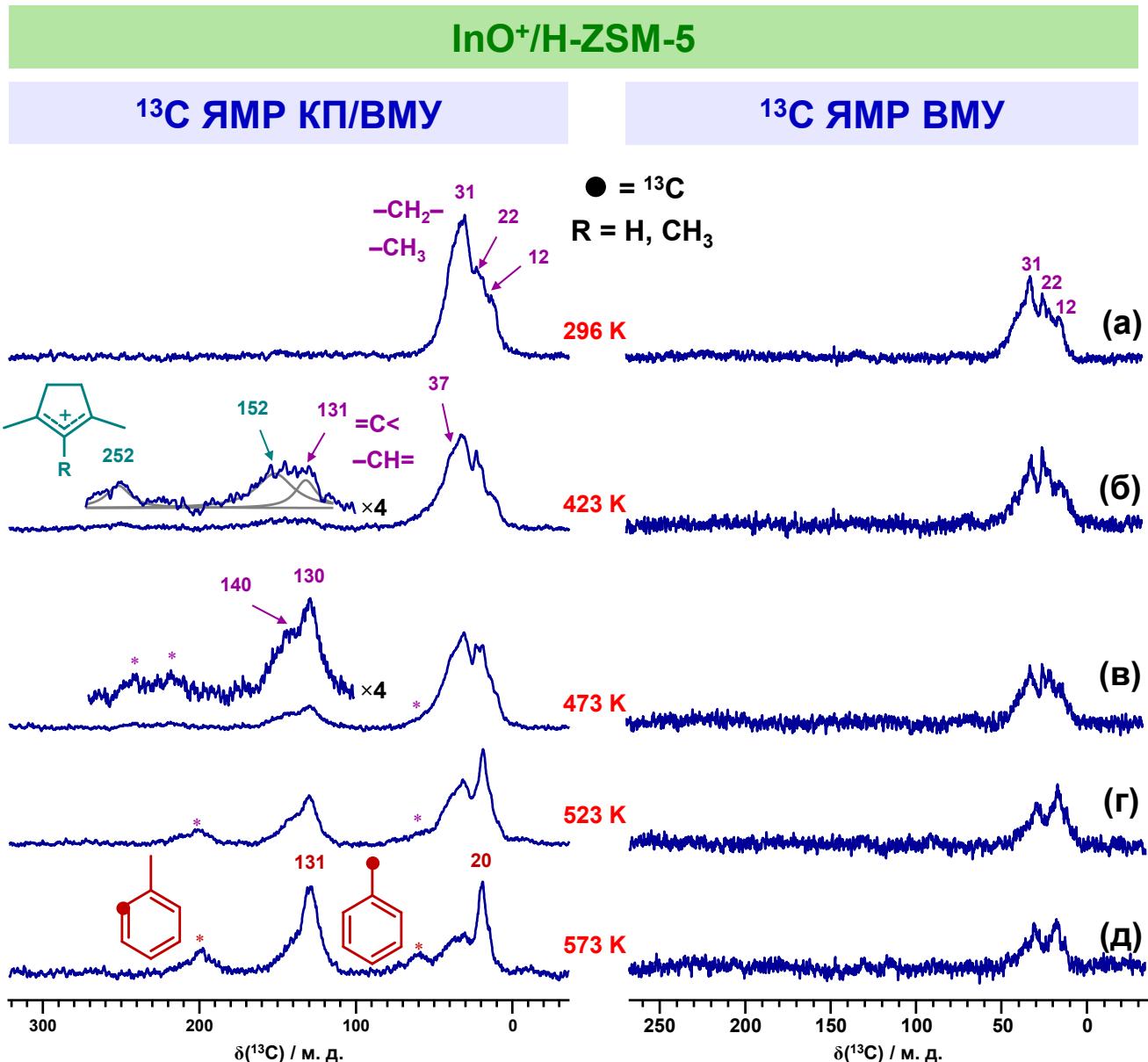


Рисунок 141 – Спектры ЯМР КП/ВМУ (слева) и ЯМР ВМУ (справа) на ядрах ^{13}C бутена, адсорбированного на цеолит InO⁺/H-ZSM-5, при 296 К (а) и после прогрева при 423–573 К (б–д) в течение 20 мин; в качестве реагента использовали ($1-^{13}\text{C}$)бутен, содержащий селективную метку углерода-13 в группе $=\text{CH}_2$; боковые полосы вращения обозначены символом *

характеризуются полосами на 1615, 1577, 1493 и 1427 см^{-1} [441, 758, 759]. Таким образом, олигомеризация алkenов на In-содержащих цеолитах может осуществляться с участием центров InO^+ . Методом ИКС для бутена на $\text{InO}^+/\text{H-ZSM-5}$ обнаружены карбанионные аллильные частицы и фрагменты $\text{In}-\text{CH}_2-$, т. е. реализуется механизм олигомеризации, аналогичный описанному ранее для Zn-модифицированных цеолитов (Рисунок 131).

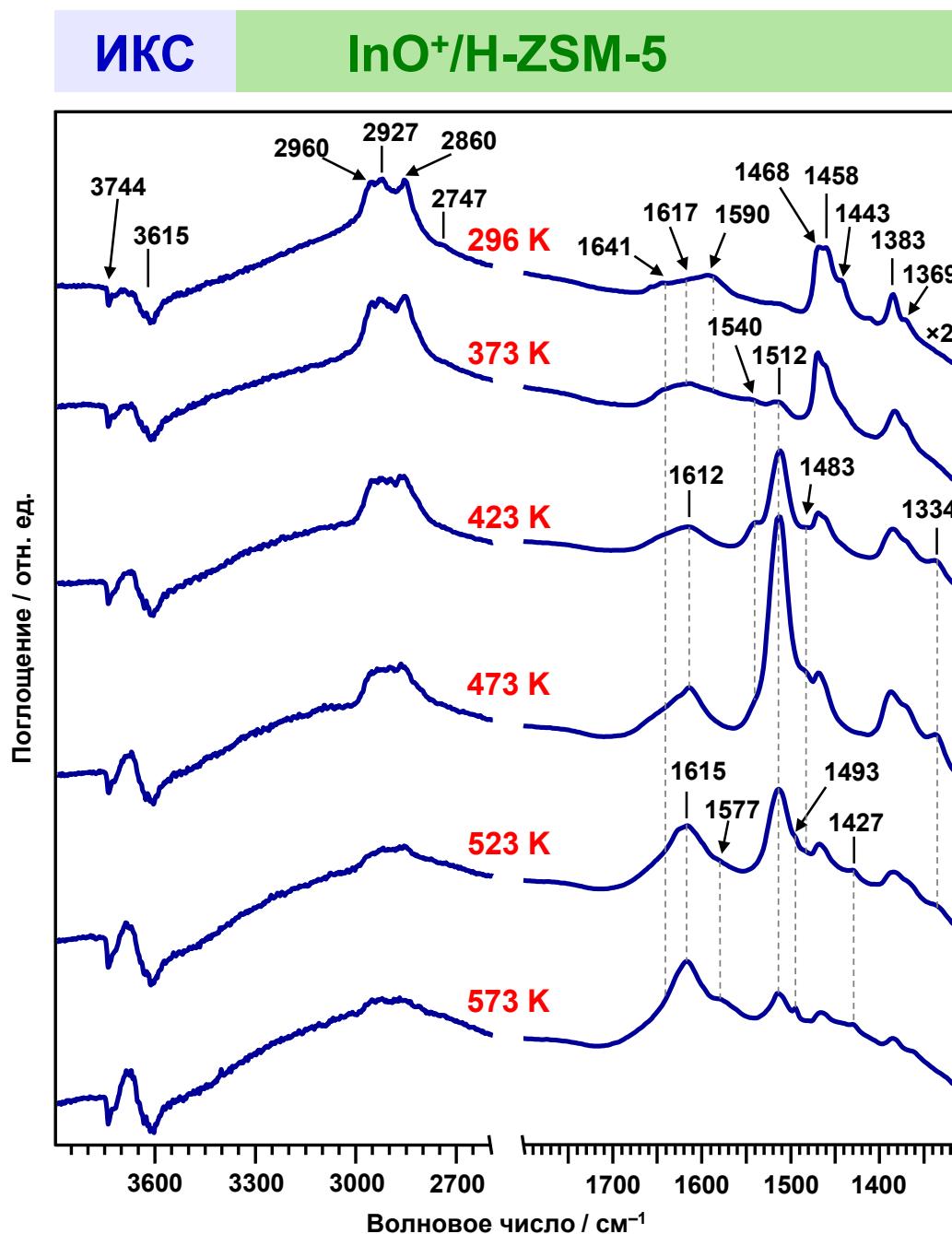


Рисунок 142 – ИК-Фурье спектры бутена, адсорбированного на цеолит $\text{InO}^+/\text{H-ZSM-5}$, при температуре 296 К и после прогрева при 373–523 К в течение 20 мин; представлены разностные спектры, полученные в результате вычитания спектра исходного чистого цеолита

Наиболее ярко особенности действия In-центров проявляются в случае превращения изобутена. Рисунок 143 демонстрирует спектры ^{13}C ЯМР КП/ВМУ изобутена, адсорбированного на цеолит $\text{InO}^+/\text{H-ZSM-5}$, при температурах 296–673 К. При температуре 296 К в спектрах видны различные сигналы как от исходного алкена, так и от продуктов его олигомеризации. Изобутен имеет сигналы на 115 ($=\text{CH}_2$), 141 ($=\text{C}<$) и 24 ($-\text{CH}_3$) м. д. [582]. Олигомерные алкены имеют сигналы на 13 ($-\text{CH}_3$), 24 ($-\text{CH}_2-$ и $-\text{CH}_3$), 30–38 ($-\text{CH}_2-$) и около 135 ($\text{C}=\text{C}$) м. д. [582, 723]. Также наблюдаются широкие сигналы небольшой интенсивности на 90, 80 и 235 м. д., которые принадлежат сильно адсорбированным углеводородным частицам. Сигналы на 90 и 235 м. д., обнаруживаемые в спектрах ($1-\text{C}^{13}$)изобутена и ($2-\text{C}^{13}$)изобутена, соответственно, принадлежат

Таблица 23 – Отнесение полос поглощения при определённых волновых числах ω (cm^{-1}) в ИК-спектрах бутена на цеолите $\text{InO}^+/\text{H-ZSM-5}$

$\omega / \text{см}^{-1}$	Соединение	Группа	Мода	Ссылка
1383	Изомеры бутена,	$-\text{CH}_3$	$\delta_s(\text{CH}_3)$	[533, 534]
1443	π -комpleксы бутена		$\delta_a(\text{CH}_3)$	
1458				
1468				
2860			$2\delta_a(\text{CH}_3)$	
2927			$\nu_s(\text{CH}_3)$	
2960			$\nu_a(\text{CH}_3)$	
1590, 1617	π -комплексы бутена	$>\text{C}=\text{C}<$	$\nu(\text{C}=\text{C})$	[534]
1540	Аллильные карбанионы	$[\text{C}-\text{C}=\text{C}]^-$	$\nu_a(\text{C}-\text{C}=\text{C}^-)$	[756, 757]
2747		$-\text{CH}_2-$ (α)	$\nu_s(\text{CH}_2)$	[756]
1612, 1641,	Олигомерные алкены	$>\text{C}=\text{C}<$	$\nu(\text{C}=\text{C})$	[441]
1643, 1646				
1369		$-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$\delta_s(\text{CH}_3)$	
1512, 1483	ЦПК	$[\text{C}-\text{C}=\text{C}]^+$	$\nu_a(\text{C}-\text{C}=\text{C}^+)$	[88]
1334		$-\text{CH}_3$	$\delta_s(\text{CH}_3)$	
1615, 1577	БТК	Атомы кольца	$\nu(\text{C}=\text{C})$	[441, 758, 759]
1493, 1427			$\nu(\text{C}=\text{C}), \delta(\text{CH})$	

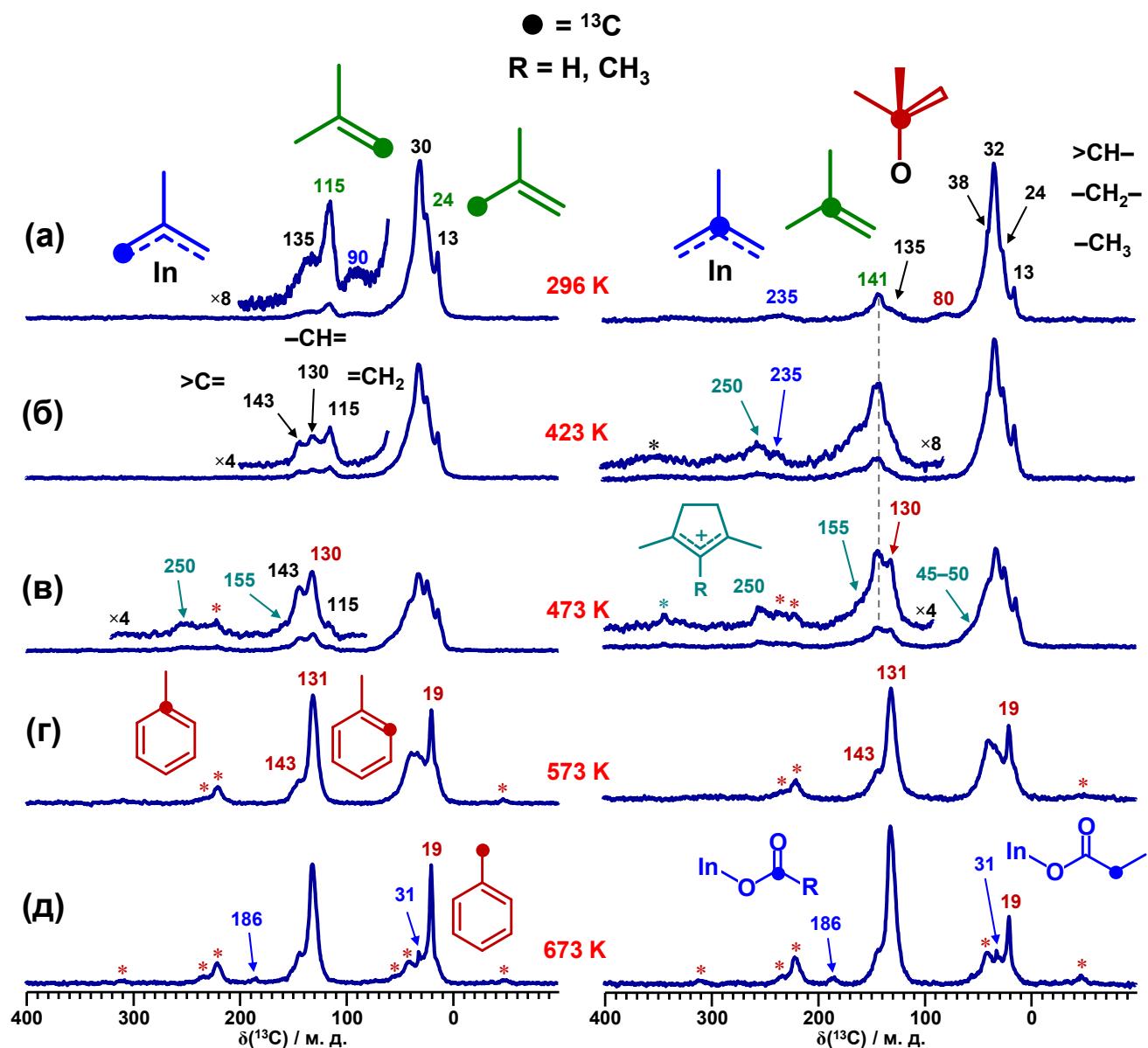
InO⁺/H-ZSM-5**¹³C ЯМР КП/ВМУ**

Рисунок 143 – Спектры ЯМР КП/ВМУ на ядрах ¹³С изобутена, адсорбированного на цеолит InO⁺/H-ZSM-5, при 296 К (а) и после прогрева при 423 К (б), 473 К (в), 573 К (г) и 673 К (д) в течение 5 мин; в качестве реагента использовали (1-¹³С)изобутен (слева) и (2-¹³С)изобутен (справа), содержащие селективную метку углерода-13 в группе =CH₂ и >C=, соответственно; боковые полосы вращения обозначены символом *

либо 2-метилаллилу (структура η^3 или π -аллил), либо π -комплексу изобутена. Согласно данным, полученным для адсорбции изобутена на оксид алюминия (Рисунок 109) [196] и цеолит $Zn^{2+}/H\text{-ZSM-5}$ (Рисунок 128) [213], такие частицы могут иметь очень близкие химические сдвиги. Сигнал на 80 м. д., видимый в спектре ($2\text{-}^{13}\text{C}$)изобутена, можно отнести к трет-бутокси частицам, которые являются продуктами протонирования изобутена БКЦ цеолита. Аналогичные сигналы ранее наблюдались для трет-бутилового спирта на цеолите H-ZSM-5 [850, 851]. Интересно, что

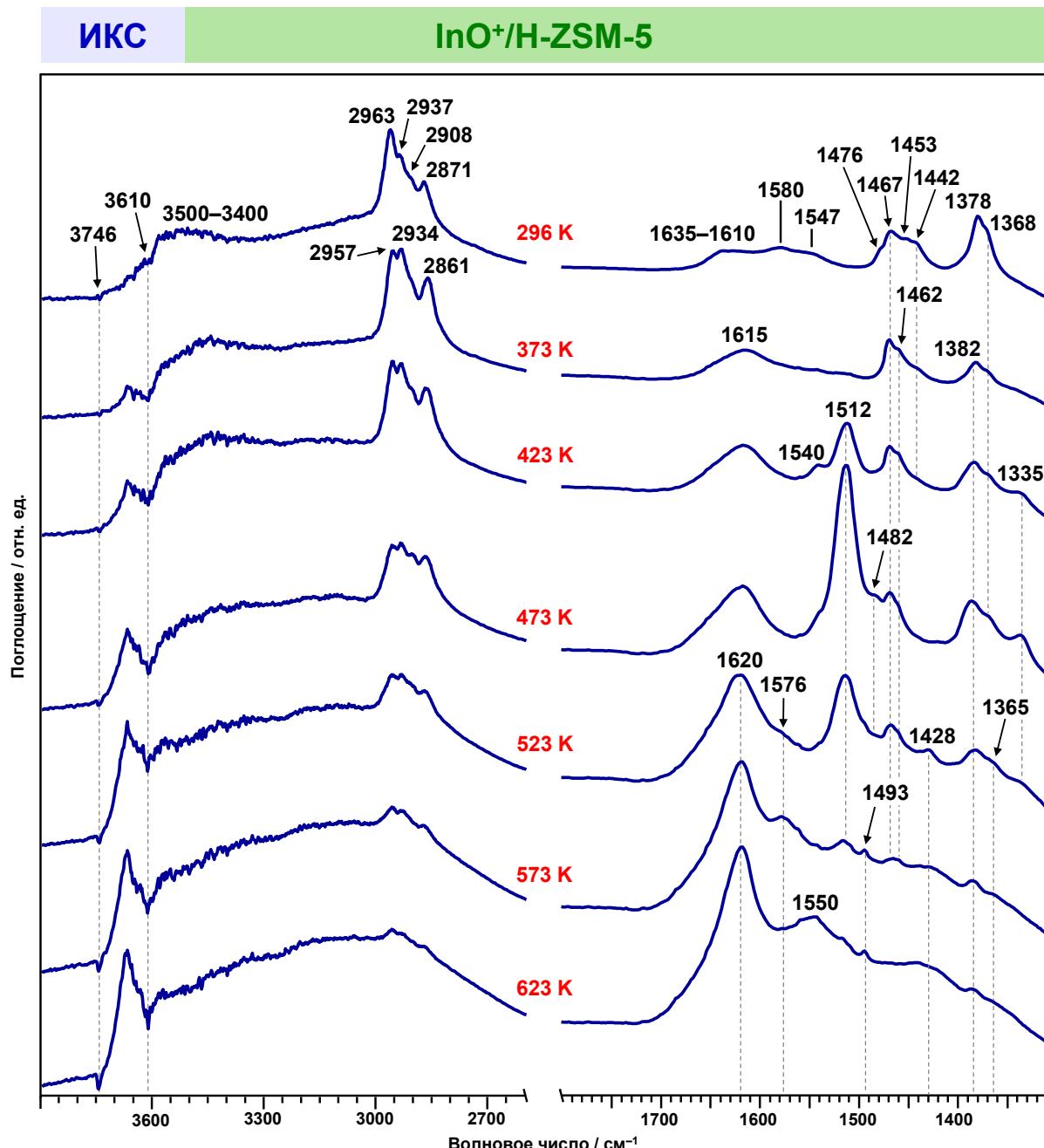


Рисунок 144 – ИК-Фурье спектры изобутена, адсорбированного на цеолит $InO^+/H\text{-ZSM-5}$, при температуре 296 К и после прогрева при 373–623 К в течение 5 мин; представлены разностные спектры, полученные в результате вычитания спектра исходного чистого цеолита

Таблица 24 – Отнесение полос поглощения при определённых волновых числах ω (см^{-1}) в ИК-спектрах изобутена на цеолите $\text{InO}^+/\text{H-ZSM-5}$

$\omega / \text{см}^{-1}$	Соединение	Группа	Мода	Ссылка
1368, 1378,	Изобутен,	$-\text{CH}_3$	$\delta_s(\text{CH}_3)$	[762, 763]
1382	олигомерные алкены			
1442, 1453,		$-\text{CH}_3, -\text{CH}_2-$	$\delta_a(\text{CH}_3), \delta(\text{CH}_2)$	
1462, 1467,				
1476				
1635–1610		$>\text{C}=\text{C}<$	$\nu(\text{C}=\text{C})$	
2861, 2871,		$-\text{CH}_3, -\text{CH}_2-$	$2\delta_a(\text{CH}_3), \nu_s(\text{CH}_2)$	
2908				
2934, 2937		$-\text{CH}_3, -\text{CH}_2-$	$\nu_a(\text{CH}_3), \nu_a(\text{CH}_2)$	
2957		$-\text{CH}_3$	$\nu_a(\text{CH}_3)$	
2963				
1540–1547,	Аллильные	$[\text{C}-\text{C}=\text{C}]^-$	$\nu_a(\text{C}-\text{C}=\text{C}^-)$	[756, 757, 843]
1580	карбанионы			
1512, 1482	ЦПК	$[\text{C}-\text{C}=\text{C}]^+$	$\nu_a(\text{C}-\text{C}=\text{C}^+)$	[87, 88]
1335		$-\text{CH}_3$	$\delta_s(\text{CH}_3)$	
1576, 1550	$\text{C}_2\text{--C}_4$ карбоксильные	$-\text{COO}^-$	$\nu_a(\text{COO}^-)$	[753-755]
	соединения			
1428		$-\text{COO}^-, -\text{CH}_3$	$\nu_s(\text{COO}^-), \delta_a(\text{CH}_3)$	
1365		$-\text{CH}_3$	$\delta_s(\text{CH}_3)$	
1620, 1493	БТК	Атомы кольца	$\nu(\text{C}=\text{C})$	[441, 758, 759]
1620–1630	H_2O	$\text{H}-\text{O}-\text{H}$	$\delta(\text{H}-\text{O}-\text{H})$	[764]
3500–3400	$\text{In}-\text{OH}$	$-\text{OH}$	$\nu(\text{OH})$	[751, 752]
3610	$\text{Si}-\text{O}(\text{H})-\text{Al}$	$-\text{OH}$	$\nu(\text{OH})$	[45, 765]
3746	$\text{Si}-\text{OH}$	$-\text{OH}$	$\nu(\text{OH})$	

при адсорбции изобутена на цеолит H-ZSM-5 такие поверхностные интермедиаты, бутокси-частицы, не наблюдаются [47]. По-видимому, в случае цеолита $\text{InO}^+/\text{H-ZSM-5}$ имеют значение более низкая концентрация БКЦ и стабилизация изобутена в виде π -комплекса на центрах InO^+ , что замедляет олигомеризацию алкена с участием БКЦ и позволяет обнаружить трет-бутокси частицы. При повышении температуры реакции до 423–473 К изобутен олигомеризуется на большую глубину, и в спектрах появляются сигналы высокомолекулярных алканов на 130 и 143 м. д. (фрагменты $\text{C}=\text{C}$). Также при этих температурах образуются ЦПК, которым принадлежат сигналы на 250, 155 и 45–50 м. д. [56, 760]. Конечными продуктами превращения при 573–673 К являютсяmonoароматические углеводороды БТК (сигналы на 19, 131 и 143 м. д. [582]). При температуре 673 К в спектрах также обнаружаются сигналы на 186 и 31 м. д., которые принадлежат поверхностным карбоксилатам [723]. Такие сигналы наблюдались для случая изобутана на цеолите $\text{InO}^+/\text{H-ZSM-5}$ (Рисунок 96).

Рисунок 144 и Таблица 24 показывают данные, полученные методом ИКС для изобутена на цеолите $\text{InO}^+/\text{H-ZSM-5}$ при 296–623 К. При 296 К в ИК-спектре видны полосы поглощения на 1368, 1378, 1442, 1453, 1467, 1476, 2871, 2908, 2937 и 2963 cm^{-1} , которые соответствуют деформационным (δ_{CH}) и валентным (ν_{CH}) колебаниям в молекулах изобутена и его олигомеров [762, 763]. Полосы, относящиеся к валентным колебаниям связей $\text{C}=\text{C}$ в алканах ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$), наблюдаются на 1635–1610 cm^{-1} . Отметим, что в спектре нельзя надёжно обнаружить полосы в области 3100–3000 cm^{-1} , принадлежащие валентным колебаниям связей $\text{C}-\text{H}$ в составе фрагментов $=\text{CH}_2$ и $-\text{CH}=$. Это можно объяснить, во-первых, тем, что такие полосы, как правило, малоинтенсивные [804], а, во-вторых, взаимодействие молекул алканов с центрами InO^+ и БКЦ (образование соответствующих π -комплексов) может приводить к значительному сдвигу и уширению данных полос. В ИК-спектре изобутена при 296 К также присутствуют полосы на 1547 и 1580 cm^{-1} , которые можно отнести к аллильным частицам (ν_{CCC}) [756, 757]. Одновременно видно появление полосы на 3500–3400 cm^{-1} от групп $\text{In}-\text{OH}$ [751, 752], что подтверждает образование аллильных интермедиатов путём диссоциации связи $\text{C}-\text{H}$ в метильной группе изобутена. Увеличение температуры до 373 К ведёт к дальнейшей олигомеризации изобутена. При температурах 423–523 К в ИК-спектрах становятся хорошо заметными полосы на 1512 и 1482 (ν_{CCC}), 1335 (δ_{CH}) cm^{-1} от ЦПК [87, 88]. Ароматические углеводороды наблюдаются в спектрах при температурах 573–623 К: полосы на 1620 и 1495 cm^{-1} ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$) [441, 758, 759]. Также обнаружаются полосы поглощения от карбоксилатных частиц на 1576 (ν_{COO}), 1550 (ν_{COO}), 1428 (ν_{COO} , δ_{CH}), 1365 (δ_{CH}) cm^{-1} [753–755]. В связи с этим можно предположить, что полоса 1630–1620 cm^{-1} также имеет вклад от колебаний молекул воды, которые являются продуктом окисления наряду с карбоксильными соединениями. Вклад БКЦ в наблюдаемые превращения, в частности

олигомеризацию, подтверждается наблюдаемым уменьшением интенсивности полосы на 3610 cm^{-1} (группы Si–O(H)–Al) и появлением полосы на $3300\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ от H-связанных БКЦ [45]. При этом образования заметных количеств малых алканов не происходит, что указывает на небольшую степень вовлечённости БКЦ в превращения.

Механизмы превращения алkenов с участием центров InO^+ и БКЦ

Результаты спектроскопического исследования превращения $\text{C}_2\text{--}\text{C}_4$ алkenов на In-модифицированных цеолитах бета и ZSM-5 позволяют сделать следующие обобщения. Основное направление превращения алkenов – олигомеризация и ароматизация с участием как центров InO^+ , так и БКЦ. Это следует из природы наблюдаемых интермедиатов: алcoxи-частицы (трет-бутокси), метизамещённые ЦКП, π -комплексы алkenов с InO^+ , индий-аллильные частицы. Проведённые расчёты методом DFT для молекул изобутена, адсорбированных на оксо-ионы InO^+ и БКЦ в цеолите ZSM-5 (Рисунок 145), показывают, что предпочтительными для адсорбции являются In-содержащие центры, для которых величина энергии адсорбции (разница электронных энергий между состояниями взаимодействующих и свободных алкена и цеолита)

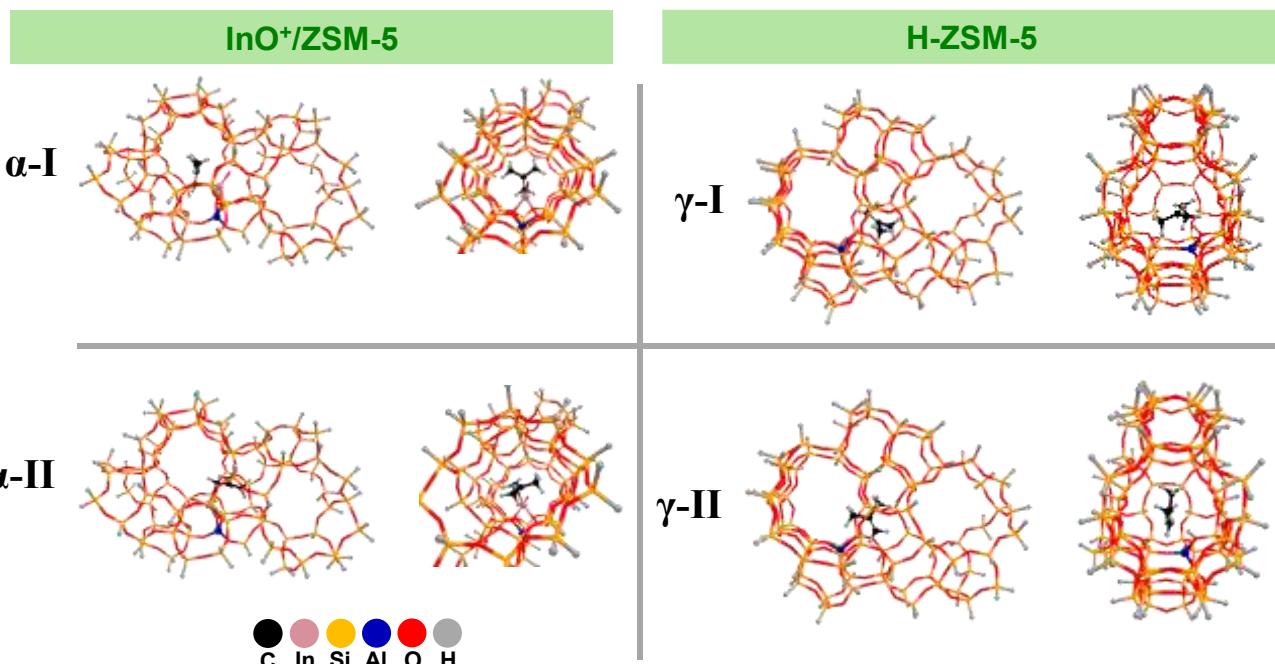


Рисунок 145 – Оптимизированные структуры адсорбционных комплексов изобутена на оксо-ионе InO^+ , стабилизированном в α -центре цеолита ZSM-5, и на БКЦ, расположенным в γ -центре цеолита ZSM-5; показаны возможные варианты ориентации молекулы алкена относительно адсорбционных центров; представлен вид на адсорбционные комплексы вдоль прямого и синусоидального каналов цеолита

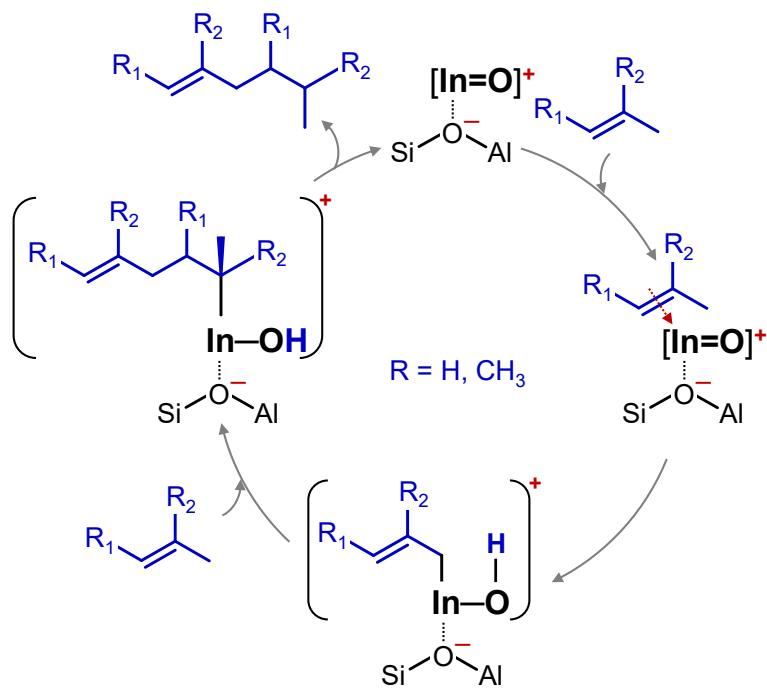


Рисунок 146 – Активация и олигомеризация $\text{C}_3\text{-}\text{C}_4$ алкенов на индийсодержащих цеолитах ZSM-5 и бета, модифицированных оксо-ионами InO^+

Таблица 25 – Электронная энергия адсорбции изобутена на оксо-ионе InO^+ и БКЦ в цеолите ZSM-5, расположенных в α -, β -, γ - и δ -центрах

Адсорбционный центр	Расположение в цеолите	$\Delta E_{\text{ads}} / \text{кДж} \times \text{моль}^{-1}$
InO^+	$\alpha\text{-I}$	-122,2
	$\alpha\text{-II}$	-43,9
	β	-111,7
	γ	-96,8
	δ	-89,4
БКЦ	$\alpha\text{-I}$	-82,0
	$\alpha\text{-II}$	-76,2
	$\beta\text{-I}$	-51,0
	$\beta\text{-II}$	-46,0
	$\gamma\text{-I}$	-15,3
	$\gamma\text{-II}$	-65,4
	$\delta\text{-I}$	-80,8
	$\delta\text{-II}$	-79,1

лежит в диапазоне от -90 до -120 кДж/моль (Таблица 25). При этом наибольшая величина характерна для InO^+ , стабилизированного в структурном центре типа α . В случае адсорбции изобутена на БКЦ энергия адсорбции составляет порядка -80 кДж/моль для центров типа α и γ , что соответствует ранее найденной величине для цеолита H-FER [65]. Таким образом, можно заключить, что адсорбция алканов на оксо-ионах InO^+ в среднем незначительно более выгодна по сравнению с адсорбцией на БКЦ. В таком случае алкены, будучи адсорбированными на In-содержащие цеолиты, могут взаимодействовать одновременно как с InO^+ , так и с БКЦ. Это в свою очередь объясняет наблюдаемое экспериментально превращение алканов на цеолитах $\text{InO}^+/\text{H-BEA}$ и $\text{InO}^+/\text{H-ZSM-5}$ одновременным с участием оксо-ионов InO^+ и БКЦ.

Обнаружение аллильных частиц в ходе превращения $\text{C}_3\text{--C}_4$ алканов на цеолитах $\text{InO}^+/\text{H-BEA}$ и $\text{InO}^+/\text{H-ZSM-5}$ говорит в пользу осуществления механизма олигомеризации, который аналогичен ранее описанному для Zn-содержащих цеолитов (Рисунок 131). Рисунок 146 показывает возможный механизм. Алкены адсорбируются на центрах InO^+ с образованием π -комплексов. Далее следует диссоциация связи C–H в аллильном положении на парном центре $\text{In}^{3+}\text{--O}^{2-}$ ($\text{In}=\text{O}$) с образованием аллилиндиевого интермедиата и группы $\text{In}-\text{OH}$, что наблюдается методом ИКС для изобутена. Показано, что такие интермедиаты могут иметь структуру либо σ -аллила, либо π -аллила, которые находятся в равновесии. Далее возможно встраивание второй молекулы алкена по связи In–C в аллильном фрагменте. Десорбция получаемой углеводородной частицы даёт в итоге димерный алкан.

Ароматизация олигомерных алканов также может проходить с участием как InO^+ , так и БКЦ. С одной стороны, обнаружение ЦПК говорит в пользу осуществления механизма сопряжённой полимеризации (Рисунок 3), что, однако, противоречит тому факту, что образование малых алканов при этом не происходит. По-видимому, ароматизация олигомерных алканов идёт по пути описанному для Zn- и Ag-содержащих цеолитов (Рисунок 132, Рисунок 137), но образующиеся в процессе промежуточные полиеновые углеводороды могут десорбироваться с центров InO^+ и взаимодействовать с БКЦ, что приводит к их протонированию с последующей циклизацией, что даёт ЦКП. Однако вклад БКЦ в ароматизацию минимален.

5.7 Природа π -комплексов алканов в металл-модифицированных цеолитах

Природа и сила взаимодействия с активным центром определяет реакционную способность алканов при их превращении на металл-модифицированных цеолитах. Как следует из результатов, представленных в данной главе и опубликованных ранее в работах [134, 136, 173, 174, 177-180, 182, 842, 852-855], $\text{C}_2\text{--C}_4$ алканы образуют стабильные π -комpleksы с металлоконтактными катионными центрами в цеолитах. Взаимодействие молекул алканов и

катионных центров можно изучать путём определения теплоты адсорбции Q_{ads} (или энталпии ΔH_{ads}), экспериментальными или квантово-химическими методами, и одновременного охарактеризации π -комплексов методом ИК-спектроскопии [65, 177, 853, 854, 856-861]. Имеющиеся в литературе данные по данной теме в основном получены для Н-, Na- и K-форм цеолитов, а данные для переходных металлов немногочисленны [177, 804, 862, 863], поэтому изучение природы π -комплексов алканов, образующихся на поверхности металл-модифицированных цеолитов, является важной фундаментальной задачей.

Как уже обсуждалось, адсорбция алканов на БКЦ (группы Si–O(H)–Al) и ЛКЦ (катионы металлов, Zn^{2+} , Ag^+ и т. п.) приводит к возмущению валентного колебания связи C=C, что наблюдается в ИК-спектрах как сдвиг в красную область соответствующей полосы поглощения $v(C=C)$ или частоты колебания ($\Delta v_{C=C}$) относительно газообразного алкена. Это в свою очередь свидетельствует о вовлечении π -орбиталей молекул алканов в образование связи с катионными центрами [864]. Считается, что такая связь образуется путём донирования электронов (электронной плотности) со связывающих π -орбиталей алкена на вакантные орбитали катиона металла (σ -связывание), а также обратного донирования электронов с занятой d-орбитали катиона металла на разрыхляющую π^* -орбиталь алкена (π -связывание) [865, 866]. Оба типа взаимодействия приводят к ослаблению связи C=C в молекуле алкена и, соответственно, уменьшению частоты колебания $v(C=C)$ [864], при этом величина $\Delta v_{C=C}$ должна зависеть от электронодонорных и электроноакцепторных свойств адсорбционного катионного центра, другими словами, от механизма образования связи в π -комплексе. В частности, вклады σ - и π -связывания для π -комплексов этилена с ионами Cu^+ и Ag^+ в цеолите ZSM-5 были ранее изучены в работе [867, 868] теоретическим методом NOCV (Natural Orbitals for Chemical Valence) [869-871]. Для ионов Ag^+ показано, что вклады двух типов связывания практически равны, а для ионов Cu^+ вклад обратного донирования оказался существенно больше по сравнению с прямым донированием.

В данном контексте интересным наблюдением является то, что величина $\Delta v_{C=C}$ отличается для разных алканов при их адсорбции на один и тот же тип центров, например в случае C₂–C₄ алканов на Zn-модифицированных цеолитах (раздел 5.4) [209, 213, 214, 216], или для одного и того же алкена при адсорбции на разных катионах в цеолитах: пропилен [198, 209, 220, 852] и этилен [177, 804] на M/ZSM-5, где M = Na, Ca, Mg, Ba, Zn, Cu, Cd, Ag. Имеющиеся в литературе данные для некоторых молекул-зондов показывают, что величина Δv коррелирует с теплотой адсорбции Q_{ads} [65, 177, 673, 814, 852-854, 864, 872-879]. Имеется несколько примеров для адсорбции CO на оксидах металлов и металл-модифицированных цеолитах [432, 673, 873, 877, 878, 880], причём обнаружена линейная корреляция между величинами Δv_{CO} , v_{CO} и теплотой

адсорбции CO на металл-катионных центрах [432, 673, 873, 880]. Другой пример – адсорбция C₂–C₃ алканов на оксидах металлов [814, 864]. Показано, что чем больше красный сдвиг полосы ν_{C=C}, тем выше соответствующая теплота адсорбции алкена. Более того, была получена точная линейная зависимость между величинами Δν_{C=C} и Q_{ads} [814]. Взаимосвязь между этими величинами также показана для адсорбции этилена на цеолитах типа X, содержащих Na, Ba, Ca, Cd и Ag [177]. Однако наличие такой взаимосвязи было позднее поставлено под сомнение в работе [804], в которой изучали адсорбцию этилена на цеолитах Cu-Y и Ag-Y. Обнаружено, что этилен, адсорбированный на цеолит Cu-Y, проявляет больший сдвиг полосы ν_{C=C}, но меньшую теплоту адсорбции по сравнению с образцом Ag-Y. Авторы работы [804] сделали вывод, что при рассмотрении природы π-комплексов алканов с катионами металлов важно принимать во внимание механизм образования такой связи, который может зависеть от строения молекулы алкена и типа адсорбционного центра, а значит может отличаться и не является универсальным.

Принимая представленный анализ имеющихся на настоящий момент результатов во внимание, в рамках данной диссертационной работы была поставлена задача установить механизмы образования π-комплексов алканов с разными металл-катионными центрами в цеолитах. В качестве объекта исследования выбрали пропилен и цеолит ZSM-5, содержащий центры H⁺ (БКЦ), Na⁺, Ag⁺, Cu⁺, Zn²⁺, Cu²⁺, Ca²⁺ или Co²⁺. Методами квантовой химии произвели расчёт энталпии адсорбции алкена ΔH_{ads} на указанных центрах и изучили механизм образования связи в соответствующих π-комплексах. Использовали методы PBEh-3c и NBO (см. раздел 2.3.2). Детально полученные результаты описаны и обсуждаются в работе [222].

Методология расчёта энталпии адсорбции

Расчёт энталпии адсорбции пропилена производили следующим образом. Определяли электронную энергию адсорбции ΔE^{el}, согласно “супрамолекулярному подходу” [881]

$$\Delta E^{el} = E^{el}(A \cdot Z) - E^{el}(A) - E^{el}(Z), \quad (5.1)$$

где E^{el}(A · Z) – электронная энергия кластера цеолита и адсорбированного алкена, E^{el}(Z) – электронная энергия чистого кластера цеолита, E^{el}(A) – электронная энергия свободного алкена. Величины электронной энергии получали методом DFT для соответствующих оптимизированных структур (кластеров). Молярная энталпия адсорбции ΔH_{ads}(T) (Дж·моль⁻¹) получается путём учёта ряда поправок [65, 882, 883] к электронной энергии

$$\Delta H_{ads}(T) = \Delta E^{el} + \Delta E^{ZPV} + \Delta E^{therm} - p\Delta V, \quad (5.2)$$

где T – температура (298 К), R – газовая постоянная (8.314 Дж·моль⁻¹·К⁻¹), ΔE^{ZPV} – поправка на уровень нулевых колебаний, ΔE^{therm} – термическая поправка. Член pΔV в уравнении 5.2 равен

$-RT$ для процесса адсорбции, так как он эквивалентен ΔnRT , а $\Delta n = -1$. Величина E^{ZPV} представляет собой сумму энергий низких колебательных уровней и рассчитывается как

$$E^{ZPV} = N_a \sum_i \frac{1}{2} h \nu_i = 0.72R \sum_i \omega_i, \quad (5.3)$$

где N_a – число Авогадро (6.02×10^{23} моль $^{-1}$), h – постоянная Планка (6.63×10^{-34} Дж \times с), ν_i – частота колебания (Гц), определяемая в приближении гармонического осциллятора [484, 884], ω_i – волновое число (см $^{-1}$). Вклад колебательных частот каркаса цеолита при расчёте величин E^{ZPV} игнорировался. Величина ΔE^{ZPV} определялась как разница между E^{ZPV} для адсорбированного и свободного пропиленов. Термическая поправка E^{therm} включает вклады поступательных (E_{trans}^{therm}), вращательных (E_{rot}^{therm}) и колебательных (E_{vib}^{therm}) степеней свободы. Величина E_{vib}^{therm} рассчитывается по формуле [484, 884]

$$E_{vib}^{therm} = R \sum_i \frac{h \nu_i}{k_B \left(e^{\frac{h \nu_i}{k_B T}} - 1 \right)} = R \sum_i \frac{1.44 \omega_i}{\left(e^{\frac{1.44 \omega_i}{T}} - 1 \right)}, \quad (5.4)$$

где k_B – константа Больцмана (1.38×10^{-23} Дж \times К $^{-1}$). Вклад колебательных частот каркаса цеолита при расчёте величин E_{vib}^{therm} игнорировался. При расчёте E_{trans}^{therm} вклад поступательных степеней свободы цеолита и адсорбированного пропилена не рассматривается [65]. При расчёте величин E_{rot}^{therm} учитывали наличие трёх вращательных степеней свободы для физадсорбированного пропилена и пропилена, адсорбированного на центрах H^+ , Na^+ и Ca^{2+} , поскольку экспериментально установлено, что углеводороды испытывают быстрое вращение, аналогичное газообразному состоянию, в порах H- и Na-форм цеолитов ZSM-5, Y, MOR даже при низких температурах [885-887]. Для пропилена, адсорбированного на центрах Zn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ag^+ и Cu^+ , вклад вращательных движений не принимали в расчёт, так как ранее показано, что для этилена на цеолитах Ag-ZSM-5 и Ag-X характерно лишь медленное вращение вокруг двух осей [888, 889], что описывается скорее как перегруппировка π -комплекса, а не свободное вращение. Для свободного пропилена величины E_{trans}^{therm} и E_{rot}^{therm} составляют по $\frac{3}{2} RT$.

Свойства адсорбционных катионных центров

Итак, на первом этапе исследования π -комплексов проверили, каким образом свойства катионных центров зависят от их локализации в цеолите. Напомним, что цеолит ZSM-5 имеет в своей структуре центры α , β , γ , δ , в которых могут стабилизироваться одно- и двухвалентные катионы металлов (Рисунок 29). На первом этапе были выбраны ионы Ag^+ , Cu^{2+} и Zn^{2+} , с которыми пропилен образует π -комплексы (Рисунок 147). Таблица 26 содержит рассчитанные энталпии образования π -комплексов или, другими словами, энталпии адсорбции ΔH_{ads} . Видно,

что величина ΔH_{ads} варьируется в зависимости от природы катионного центра, т. е. от его расположения внутри каналов цеолита. Для ионов Cu^{2+} и Zn^{2+} наиболее отрицательная энталпия (наибольшая теплота адсорбции или образования) наблюдается для центров типа δ , а для Ag^+ – в случае γ -центра. Можно заключить, что сила образующейся связи с алкеном отличается для разных катионов и зависит от места локализации адсорбционного центра на каркасе цеолита. Интересно, что ранее в работе [501] наиболее вероятным местом расположения двухвалентных катионов в цеолите ZSM-5 был признан именно центр δ . Принимая во внимание полученные результаты, адсорбцию пропилена на однозарядных ионах (Na^+, Cu^+) и двухзарядных ионах (Ca^{2+}, Co^{2+}) далее изучали только для центров γ и δ , соответственно (Рисунок 148а–г). Также для целей

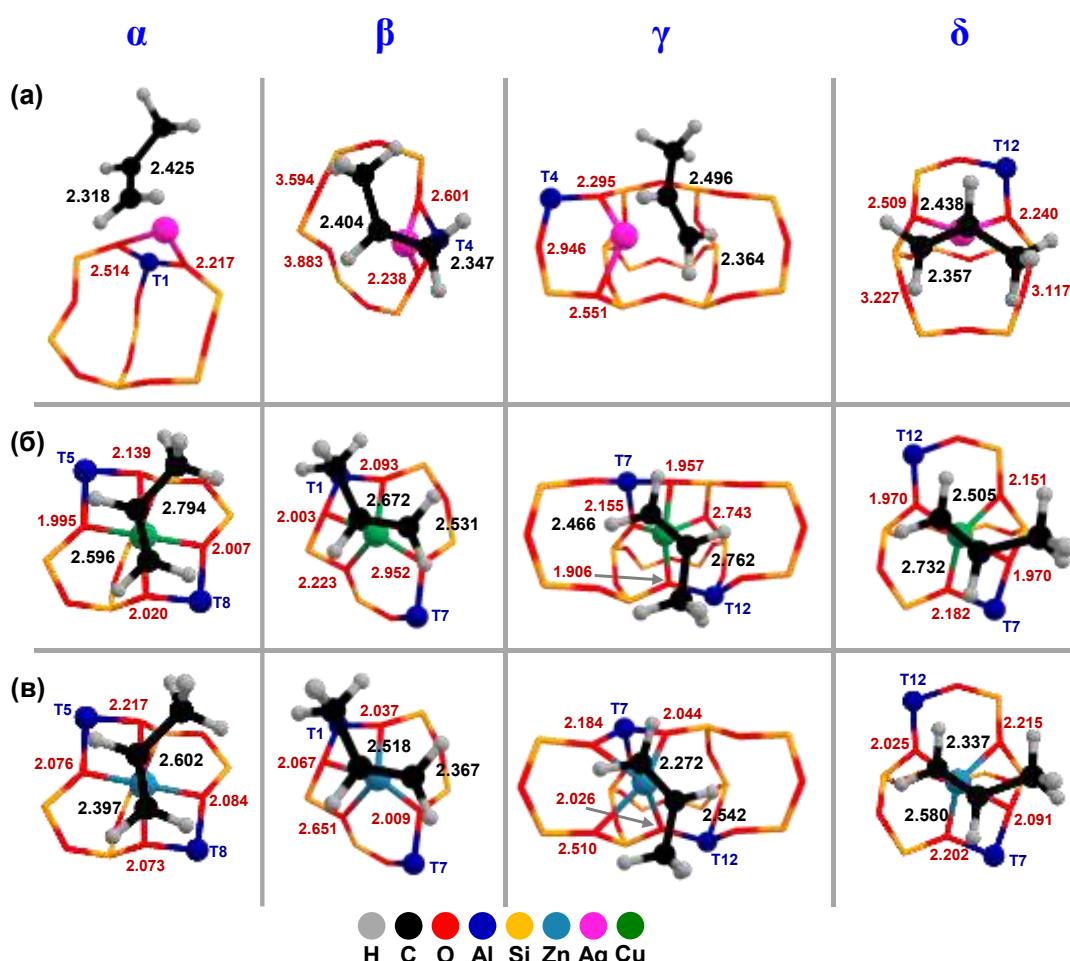


Рисунок 147 – Оптимизированные модели адсорбционных комплексов (π -комплексов) пропилена с ионами Ag^+ (а), Cu^{2+} (б) и Zn^{2+} (в), стабилизированными на центрах α , β , γ , δ в структуре цеолита ZSM-5; указаны Т-позиции, в которых располагаются атомы Al, и расстояния в \AA от катионов до ближайших атомов кислорода и углерода при связи $C=C$

сравнения в исследуемую выборку включили пропилен, адсорбированный на БКЦ (Рисунок 148д), и физадсорбированный алкан (Рисунок 148е), расположенный на пересечении прямого и синусоидального каналов. Таблица 27 показывает соответствующие величины ΔH_{ads} .

Рассчитанная нами энталпия физадсорбции пропилена равна $-45,4$ кДж/моль при 298 К. Данная величина хорошо согласуется с теплотами адсорбции $46\text{--}53$ кДж/моль, полученными методом калориметрии при 303 К для пропилена на деалюминированном цеолите FER [853, 854], а также с энталпией физадсорбции $-39,2$ кДж/моль, которую определили из изотермы адсорбции, рассчитанной методом Монте-Карло, для пропилена на силикалите-1 (Silicalite-1, структурный аналог цеолита ZSM-5, не содержащий атомов Al) при 300 К [890]. Образование π -комплекса алкена с БКЦ характеризуется, согласно нашим расчётам, величиной $\Delta H_{ads} -79,5$ кДж/моль при 298 К. Экспериментальные данные, с которыми можно было бы провести сравнение, в литературе отсутствуют, так как алкены быстро олигомеризуются на Н-форме цеолитов (Рисунок 110, Рисунок 111) [861]. Однако сравнение можно провести с величинами ΔE^{el} , рассчитанными другим методом DFT (B3LYP/def2-TZVP), для пропилена на цеолитах: $-73,5$ (Н-FER, [65]) и -70 (Н-ZSM-5, [891]) кДж/моль. В нашем случае (метод PBEh-3c) значение ΔE^{el}

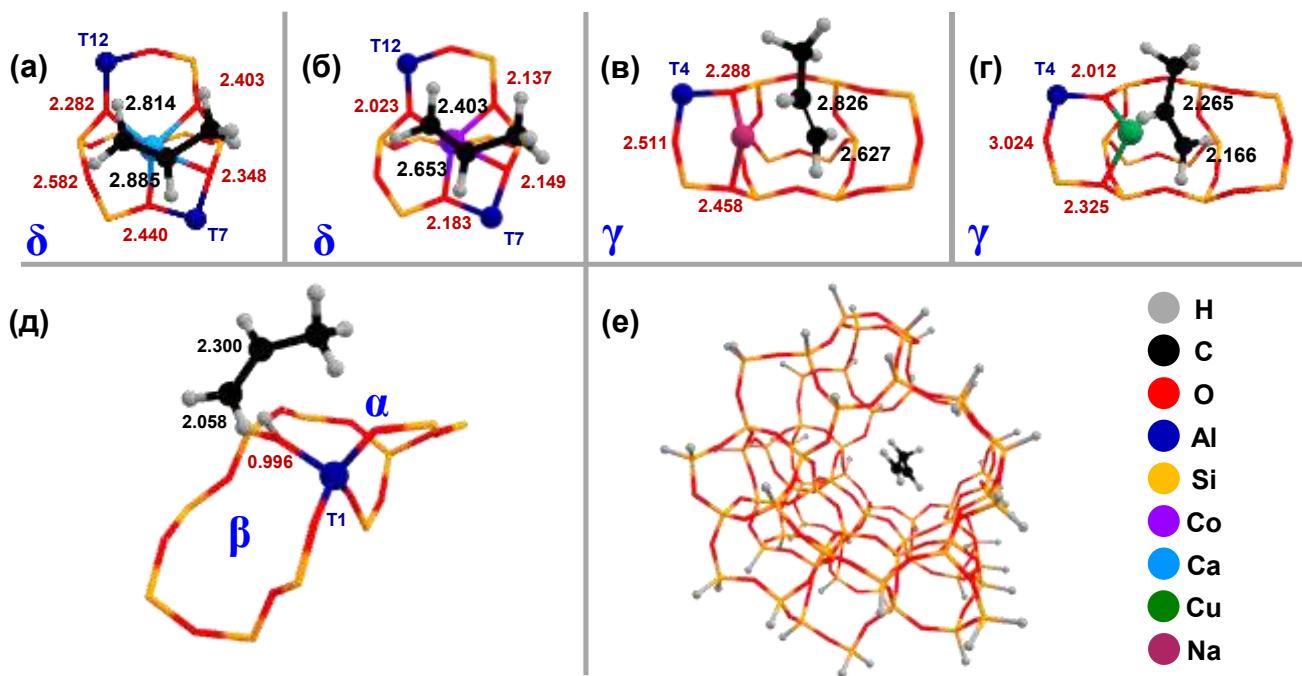


Рисунок 148 – Оптимизированные модели адсорбционных комплексов (π -комплексов) пропилена с ионами Ca^{2+} (а), Co^{2+} (б) Na^+ (в) и Cu^+ (г), стабилизированными на центрах типа γ и δ в структуре цеолита ZSM-5; адсорбционный комплекс с БКЦ (д) и физадсорбированный пропилен (е); указаны Т-позиции, в которых располагаются атомы Al, и расстояния в Å от катионов до ближайших атомов кислорода и углерода при связи $\text{C}=\text{C}$

составляет $-71,5$ кДж/моль. Для случая цеолита $\text{Na}^+/\text{ZSM-5}$ энталпия образования π -комплекса с пропиленом равна $-91,5$ кДж/моль (Таблица 27), при этом экспериментальное значение теплоты адсорбции для пропилена на цеолите Na-FER лежит в диапазоне $79\text{--}85$ кДж/моль [853]. В результате проведённого сравнения и литературных данных можно заключить, что выбранная нами методология расчёта величин ΔH_{ads} даёт надёжный результат.

Анализ полученных данных (Таблица 27) показывает, что стабильность образующегося π -комплекса сильно зависит от природы катионного центра, помимо места локализации центра,

Таблица 26 – Рассчитанные энталпии адсорбции ΔH_{ads} для пропилена на ионах Ag^+ , Cu^{2+} и Zn^{2+} , расположенных в α -, β -, γ - и δ -центрах цеолита ZSM-5 (при 298 К)

Катионный центр	$\Delta H_{\text{ads}} / \text{кДж}\times\text{моль}^{-1}$			
	α	β	γ	δ
Ag^+	-137,2	-133,1	-145,8	-141,3
Cu^{2+}	-129,8	-139,6	-95,9	-149,8
Zn^{2+}	-99,9	-107,2	-96,2	-113,7

Таблица 27 – Рассчитанные энталпии адсорбции ΔH_{ads} для пропилена на катионных центрах в цеолите ZSM-5 (при 298 К)

Катион/центр каркаса	$\Delta H_{\text{ads}} / \text{кДж}\times\text{моль}^{-1}$
Физадсорбция	-45,4
$\text{H}^+/\alpha,\beta$ (БКЦ)	-79,5
Na^+/γ	-91,5
Ag^+/γ	-145,8
Zn^{2+}/δ	-149,8
Cu^{2+}/δ	-113,7
Cu^+/γ	-152,5
Co^{2+}/δ	-142,7
Ca^{2+}/δ	-120,1

как указано выше. Такое наблюдение аналогично результату, полученному в работе [177] для этилена на металсодержащих цеолитах X методом микрокалориметрии. Было обнаружено, что теплота адсорбции алкена изменяется следующим образом: $\text{Na}^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{Ag}^+$. Точно такой же результат получен в данной работе и для пропилена, взаимодействующего с ионами Na^+ , Ca^{2+} и Ag^+ в цеолите ZSM-5. Большие величины ΔH_{ads} , по модулю, для адсорбции пропилена на ионах Zn^{2+} , Cu^+ , Ag^+ , Ca^{2+} , Cu^{2+} и Co^{2+} , свидетельствуют об относительно высокой стабильности образующихся π -комплексов. Это объясняет экспериментальные наблюдения, сделанные для пропилена на цеолитах ZSM-5 и бета, модифицированных ионами Cu^{2+} , Ag^+ и Zn^{2+} : для превращения алкена, т. е. дестабилизации/десорбции π -комплексов, требуются относительно высокие температуры, 473–573 К (см. разделы 5.3–5.5). В работе [804] изучали адсорбцию этилена на цеолитах Cu-Y и показали, что значение Q_{ads} в 1,7 раза выше для образования π -комплекса алкена с ионами Cu^+ по сравнению с Cu^{2+} . Точно такой же тренд получен для адсорбции пропилена на центрах Cu^{2+} и Cu^+ в цеолите ZSM-5, для которых наблюдается заметная разница величин ΔH_{ads} , а π -комплекс с Cu^+ существенно более стабильный.

Авторы работ [814, 864] наблюдали, что в случае адсорбции этилена и пропилена на оксидах металлов более стабильными являются π -комpleксы алканов с переходными металлами. Также для оксидов переходных металлов было показано, что заряд катиона влияет на его способность к π -связыванию: чем меньше заряд, тем выше стабильность π -комплекса. Таблица 27 показывает аналогичные качественные зависимости для цеолита ZSM-5. Величины ΔH_{ads} для катионов переходных металлов больше, по модулю, по сравнению с ионами H^+ , Na^+ , Ca^{2+} . Однако есть одно исключение – центр Cu^{2+} , который, с одной стороны, имеет занятую d-орбиталь (конфигурация $3d^94s^0$), позволяющую π -связывание с алканом, но, с другой стороны, характеризуется энталпийей адсорбции, по значению находящейся между центрами Na^+ ($3d^0$) и Ca^{2+} ($4s^0$), которые способны только на σ -связывание и, поэтому, должны иметь меньшую энергию связи с алканом. Эффект заряда катиона можно проверить, исходя из результатов для ионов Cu^{2+} и Cu^+ . Как и в случае оксидов металлов, однозарядный катион имеет большее значение ΔH_{ads} , по модулю. При этом стоит отметить, что центры Ag^+ и Cu^+ характеризуются энталпиями адсорбции, которые сравнимы со случаями центров Zn^{2+} и Co^{2+} . Принимая вышеизложенное во внимание, можно сказать, что, по-видимому, для катионов металлов в цеолитах теплота адсорбции алкена или стабильность π -комплекса алкена не может быть предсказана, исходя из способности катиона обеспечивать σ - или π -связывание или его заряда. Это означает, что необходимо исследовать механизм образования π -комплекса в каждом отдельном случае или, другими словами, установить природу взаимодействия между двойной связью C=C и электронными орбиталями катионов металлов, оценить вклады σ - и π -связывания.

Связь между величиной $\Delta\nu_{C=C}$ и стабильностью π -комплекса пропилена

Интересно проверить, будет ли наблюдаться какая-либо зависимость величины сдвига полосы $\nu_{C=C}$ ($\Delta\nu_{C=C}$) и теплоты адсорбции пропилена (теплоты образования π -комплекса) на цеолите ZSM-5, содержащем катионные центры, как это ранее обнаружено для C_2-C_3 алkenов на оксидах металлов [814, 864]. Таблица 28 показывает наблюдаемые экспериментально (методом ИК-спектроскопии) частоты колебания связи $C=C$ ($\nu_{C=C}$) и величины сдвига полосы $\Delta\nu_{C=C}$ для различных адсорбированных состояний и π -комплексов пропилена на цеолитах. Видно, что значения $\nu_{C=C}$ практически не зависят от топологии цеолита (бета, ZSM-5, MOR и т. д.), поэтому для нахождения корреляции использовали результаты, полученные не только для цеолита ZSM-5. Отметим, что рассчитанные методом DFT частоты $\nu_{C=C}$ отличаются незначительно, на $10-20\text{ cm}^{-1}$, от экспериментальных значений. Исключением являются случаи π -комплексов алкена с ионами Cu^{2+} и Cu^+ , для которых отклонение составляет 65 и 45 cm^{-1} , соответственно.

Рисунок 149 показывает график, построенный в координатах $-\Delta H_{ads}$ и $\Delta\nu_{C=C}$ на основе данных, описанных выше, для энタルпии адсорбции пропилена (Таблица 27) и сдвига частоты колебания связи $C=C$ (Таблица 28). Видно, что простой линейной корреляции между двумя параметрами нет, хотя наблюдается тенденция увеличения теплоты адсорбции для больших

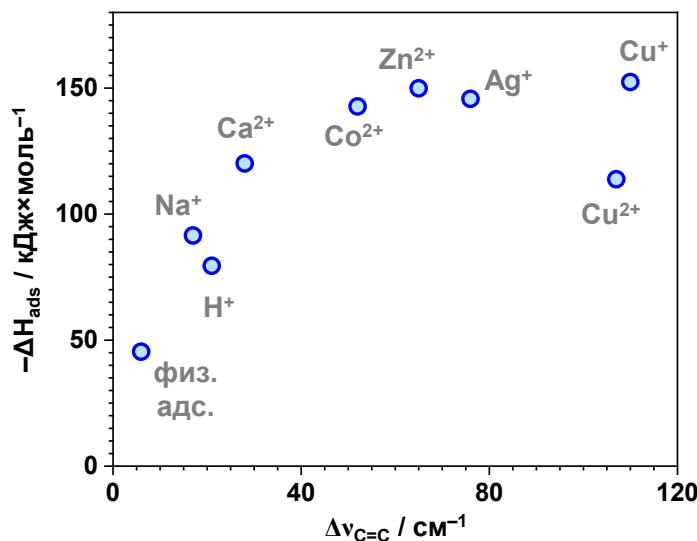


Рисунок 149 – Корреляция между экспериментально наблюдаемым сдвигом полосы колебания двойной связи $C=C$ ($\Delta\nu_{C=C}$) и рассчитанной методом DFT теплотой адсорбции ($-\Delta H_{ads}$) для пропилена на цеолитах, содержащих различные катионные центры

Таблица 28 – Данные метода ИК-спектроскопии для пропилена, адсорбированного на цеолитах

Центр адсорбции	Адсорбент	$\nu_{C=C} / \text{см}^{-1}$	$\Delta\nu_{C=C} / \text{см}^{-1}$	Ссылка
Газовый алкан	–	1650, 1652, 1653, [1652] ^a	–	[533-535]
Физадсорбция	силикалит-1	1646	6	[180]
	Na-ZSM-5	1645		[181]
	Na-FER	1646		[853]
	Co-BEA	1646		[182]
H ⁺ (БКЦ)	H-ZSM-5	1628, 1632, 1633 [1631] ^a	21	[45, 198, 801]
Na ⁺	Na-ZSM-5	1635	17	[181]
	Na-FER	1636		[853]
	Na-Y	1635, 1634		[534, 852]
Ag ⁺	Ag-ZSM-5	1576 ^б , 1587, 1595	76	[180, 198]
	Ag-Y	1586		[180]
	Ag-Y	1575 ^б , 1584, 1594		[178]
Cu ⁺	Cu-ZSM-5	1542	110	[173]
	Cu-X	1541		[180]
	Cu-MOR	1543		[892]
Zn ²⁺	Zn-ZSM-5	1588, 1585, [1587] ^a	65	[136, 209]
Cu ²⁺	Cu-ZSM-5	1545	107	[220]
	Cu-Y	1543 ^б , 1553, 1575		[178]
Co ²⁺	Co-BEA	1600	52	[182]
Ca ²⁺	Ca-Y	1624	28	[852]

^a Средняя величина; ^б значение относится к наиболее стабильному π -комплексу.

значений сдвига $\Delta\nu_{C=C}$. Однако точки для π -комплексов пропилена с ионами Cu^+ , Ag^+ , Co^{2+} и Zn^{2+} образуют на представленном графике «плато», а результат для Cu^{2+} выивается из общей картины, поскольку имеет относительно невысокое значение $-\Delta H_{ads}$ при таком большом сдвиге $\Delta\nu_{C=C}$. Отметим, что аналогичный результат был ранее получен в работе [804], в которой изучали адсорбцию этилена на центрах Ag^+ и Cu^{2+} в цеолите Y и обнаружили, что для π -комплекса алкена с Cu^{2+} характерен больший сдвиг частоты $\nu_{C=C}$, но меньшая теплота образования по сравнению с Ag^+ . Таким образом, можно заключить, что изменение частоты колебания связи $C=C$ в алкенах при их взаимодействии с катионными центрами в цеолитах не является простым (надёжным) параметром для описания стабильности π -комплексов. Вероятно, это является наиболее прямым отражением того факта, что механизмы образования π -комплексов алканов с разными катионами металлов в цеолитах отличаются. Можно утверждать, что свойства π -комплекса не могут быть предсказаны непосредственно из рассмотрения способности катиона металла к σ - или π -связыванию с алканом. Именно поэтому далее были использованы возможности методов квантовой химии для более детального понимания природы взаимодействия молекул пропилена с катионными центрами цеолитов.

Механизмы связывания между пропиленом и катионными центрами

Методы NBO и NEDA (см. раздел 2.3.2) были использованы, чтобы разобраться в вопросе образования связи в π -комплексах пропилена с разными катионными центрами в цеолите ZSM-5. Таблица 29 показывает рассчитанные параметры: энергию связи E_{NEDA} и её отдельные компоненты, связанные с переносом заряда (E_{CT}), электрическими взаимодействиями (E_{elec}) и стерическим отталкиванием, обменом и корреляцией в рамках DFT (E_{core}); энергию стабилизации $E^{(2)}$ и вклады в неё σ - и π -связывания, $E_\sigma^{(2)}$ и $E_\pi^{(2)}$; величину переноса заряда с молекулой пропилена на катион. Сравнение данных об энталпии образования π -комплексов ΔH_{ads} (Таблица 27) и энергии связи E_{NEDA} в π -комплексах (Таблица 29), показывает, что результаты разных методов DFT согласуются между собой и представляют одинаковую качественную и количественную картину (Рисунок 150а). Это говорит о том, что результаты, полученные методом NBO, надёжны.

Образование связи между молекулой пропилена и адсорбционным катионным центром приводит к возмущению электронного состояния алкена и катиона, что отражается как изменение заряда на молекуле пропилена. Поэтому интересно посмотреть, будет ли наблюдаться корреляция между величиной переноса заряда и его вкладом в энергию связи (компонентом E_{CT}). Рисунок 150б показывает, что в некоторых случаях эти два параметра связаны, но общая

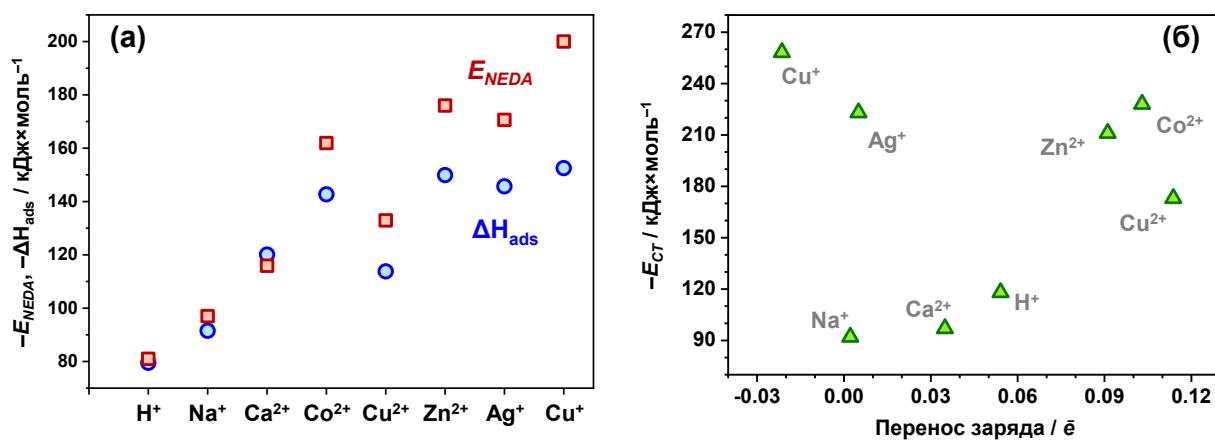


Рисунок 150 – Энталпии образования π -комплексов ΔH_{ads} и энергии связи E_{NEDA} между пропиленом и катионными центрами (а); корреляция между величиной переноса заряда с молекулами пропилена на катион и его вкладом в энергию связи E_{CT}

Таблица 29 – Рассчитанные параметры для образования π -комплексов пропилена с катионными центрами в цеолите ZSM-5

Центр	Энергия связи и её компоненты /				$E^{(2)}$ / кДж×моль ⁻¹	Перенос заряда / \bar{e}	
	E_{NEDA}	E_{CT}	E_{elec}	E_{core}			
	E_{NEDA}	E_{CT}	E_{elec}	E_{core}	$E_{\sigma}^{(2)}$	$E_{\pi}^{(2)}$	
$H^+/\alpha,\beta$	-81,0	-118,1	-69,2	106,3	-122,5	0,0	0,0541
Na^+/γ	-99,0	-93,1	-181,2	175,3	-31,9	0,0	0,0022
Ca^{2+}/δ	-115,9	-97,4	-210,1	191,6	-66,0	0,0	0,0349
Co^{2+}/δ	-162,1	-228,3	-400,3	466,8	-303,6	-25,5	0,1030
Cu^{2+}/δ	-133,1	-173,4	-230,1	270,4	-132,1	-16,5	0,1138
Zn^{2+}/δ	-176,0	-211,1	-312,1	347,2	-198,7	-8,0	0,0911
Ag^+/γ	-170,6	-223,6	- ^a	- ^a	-119,4	-53,8	0,0050
Cu^+/γ	-200,0	-258,2	-629,9	688,1	-158,9	-65,6	-0,0214

^a Расчёт параметра невозможен из-за релятивистских эффектов.

корреляция для всех изученных катионов не прослеживается. Можно отметить тенденцию увеличения параметра E_{CT} с ростом переноса заряда, но только для s-элементов (Na^+ , Ca^{2+} , H^+). Для d-элементов, переходных металлов, наблюдаемая картина становится более сложной: наблюдается несоответствие величин E_{CT} и переноса заряда для Ag^+ , Cu^+ и Cu^{2+} . Такой результат означает, что механизмы образования связи в π -комплексах качественно отличаются и должны быть рассмотрены в отдельности. Также можно отметить, что такой параметр как перенос заряда, наряду со сдвигом $\Delta v_{\text{C-C}}$, не может дать простой (надёжной) оценки для стабильности π -комплексов, образующихся на металл-модифицированных цеолитах.

Метод NBO позволяет изучить, каким образом электронные орбитали молекулы пропилена и катионных центров взаимодействуют между собой при образовании π -комплексов. Рисунок 151 показывает энергетические диаграммы и иллюстрирует взаимодействующие орбитали для случаев адсорбции пропилена на ионах H^+ , Na^+ и Ca^{2+} , Рисунок 152 – для ионов Zn^{2+} , Cu^+ , Ag^+ , а Рисунок 153 – для ионов Cu^{2+} и Co^{2+} . Подробно разберём имеющиеся результаты.

Для образования π -комплекса с БКЦ характерен один основной вклад ($-108,8$ кДж/моль) в энергию стабилизации $E^{(2)}$ ($-122,5$ кДж/моль), который соответствует электронному донированию от связывающей π -орбитали пропилена на свободную 1s-орбиталь иона H^+ или, как следует из наших расчётов, на разрыхляющую σ^* -орбиталь связи О–Н. Такое орбитальное

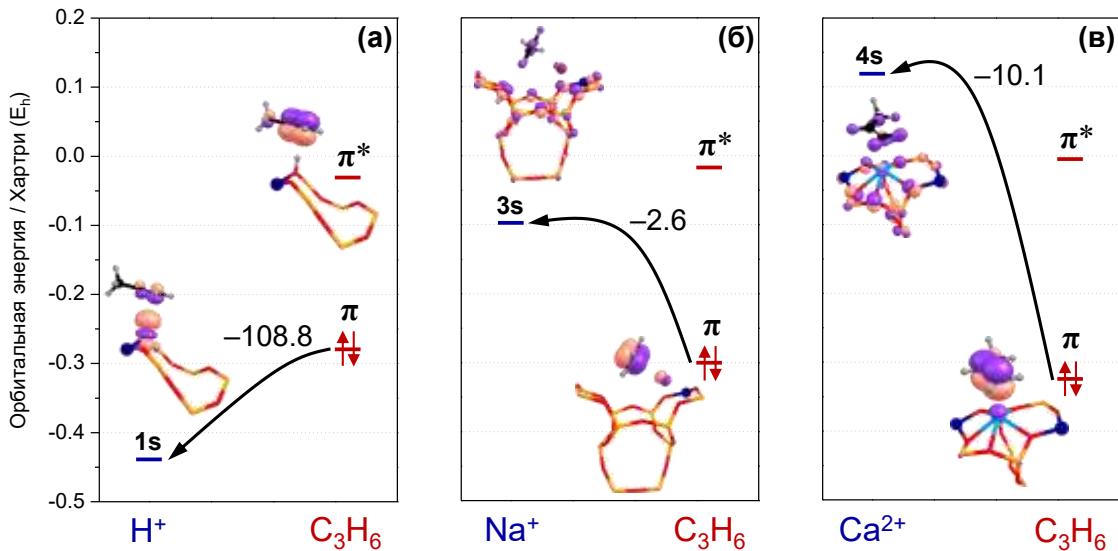


Рисунок 151 – Энергетическая диаграмма для электронных орбиталей, участвующих в образовании π -комплекса пропилена с ионами H^+ (а), Na^+ (б), Ca^{2+} (в) в цеолите ZSM-5; вклады $E_\sigma^{(2)}$ и $E_\pi^{(2)}$ (кДж/моль) показаны над стрелками, которые обозначают σ-связывание (чёрные сплошные линии)

взаимодействие отвечает за перенос заряда от молекулы пропилена, так как остальные орбитальные взаимодействия вносят незначительный вклад, поэтому величина E_{CT} сравнима с $E^{(2)}$. Рисунок 151а демонстрирует, что орбиталь-акцептор (σ^*) локализована на фрагменте О–Н центра Si–O(H)–Al. Для ионов Na^+ и Ca^{2+} картина взаимодействия с алкеном другая: ни одно из орбитальных взаимодействий не имеет определяющего вклада в образование связи (в энергию стабилизации). Кроме того, орбитальные взаимодействия дают только частичный вклад в перенос заряда, так как $E^{(2)} < E_{CT}$. По-видимому, основной вклад в E_{CT} даёт перераспределение электронной плотности с молекулой пропилена на катионный центр и локальное цеолитное окружение без заметного участия орбиталей. Вклады в $E^{(2)}$ индивидуальных орбитальных взаимодействий не превышают -5 и -13 кДж/моль для Na^+ и Ca^{2+} , соответственно. Орбитали-акцепторы, 3s для Na^+ и 4s для Ca^{2+} , заметно делокализованы (Рисунок 151б,в). Для всех трёх описанных случаев, H^+ , Na^+ и Ca^{2+} , орбиталь-донор выглядит как классический пример π -орбитали двойной связи $\text{C}=\text{C}$, а взаимодействие пропилена с катионами посредством обратного донирования отсутствует.

Взаимодействие пропилена с ионами Zn^{2+} , Cu^+ и Ag^+ осуществляется путём σ - и π -связывания (Рисунок 152). В случае образования π -комплекса с центром Zn^{2+} (Рисунок 152а) основной вклад, равный $-125,7$ кДж/моль, в энергию стабилизации $E_\sigma^{(2)}$ ($-198,7$ кДж/моль) даёт

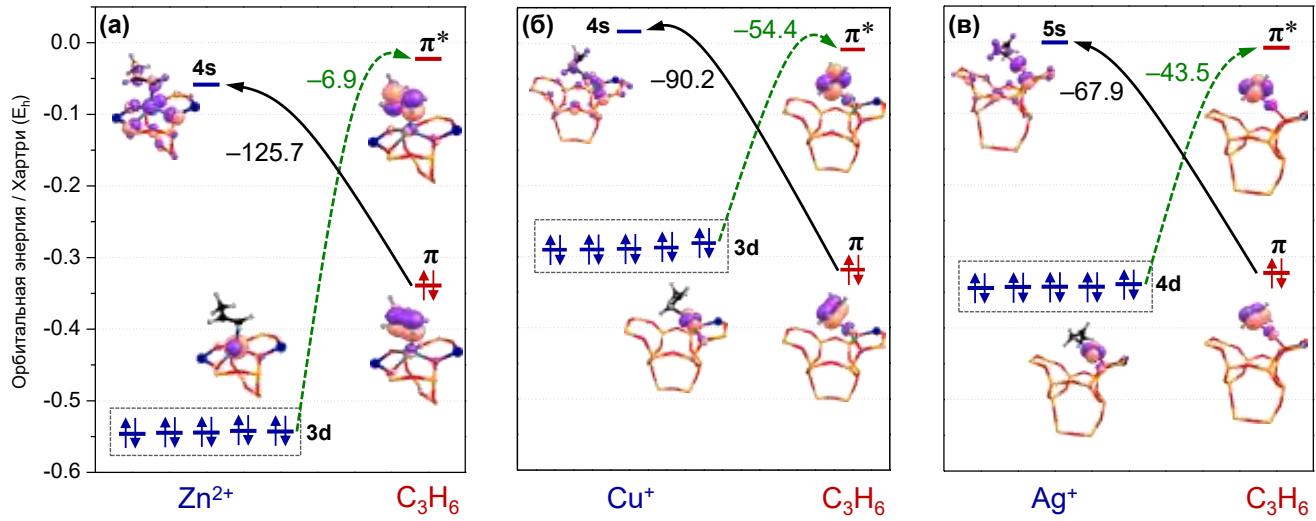


Рисунок 152 – Энергетическая диаграмма для электронных орбиталей, участвующих в образовании π -комплекса пропилена с ионами Zn^{2+} (а), Cu^+ (б), Ag^+ (в) в цеолите ZSM-5; вклады $E_\sigma^{(2)}$ и $E_\pi^{(2)}$ (кДж/моль) показаны над стрелками, которые обозначают σ -связывание (чёрные сплошные линии) и π -связывание (зелёные пунктирные линии)

донирование со связывающей π -орбитали пропилена на вакантную 4s-орбиталь цинка. Обратное донирование ($E_{\pi}^{(2)} = -8,0$ кДж/моль) происходит с участием занятой 3d-орбитали цинка и разрыхляющей π^* -орбитали пропилена, и вклад данного взаимодействия в $E_{\pi}^{(2)}$ составляет $-6,9$ кДж/моль. Таким образом, вклад в общую энергию стабилизации $E^{(2)}$ ($-206,7$ кДж/моль) σ -связывания в данном случае является определяющим, а доля π -связывания мала и составляет всего $3,9\%$. Можно также отметить, что, как и в случае центров Na^+ и Ca^{2+} , орбиталь-акцептор цинка (4s) имеет делокализованный характер (Рисунок 152а). Сравнение величин $E^{(2)}$ и E_{CT} для Zn^{2+} показывает, что перенос заряда с пропилена происходит в результате орбитальных взаимодействий. Образование π -комплекса с центром Cu^+ происходит аналогичным образом (Рисунок 152б). Имеется по два основных вклада в $E_{\sigma}^{(2)}$ и $E_{\pi}^{(2)}$, которые равны $-90,2$ и $-54,4$ кДж/моль, соответственно, при этом величины $E_{\sigma}^{(2)}$ и $E_{\pi}^{(2)}$ равны $-158,9$ и $-65,6$ кДж/моль, а общая энергия стабилизации $E^{(2)}$ составляет $-224,5$ кДж/моль. Следовательно, доля π -связывания в образование π -комплекса с Cu^+ $-29,2\%$, а σ -связывания $-70,8\%$. Очень похожая картина наблюдается для иона Ag^+ . Энергия стабилизации $E_{\sigma}^{(2)}$ равна $-119,4$ кДж/моль и преимущественно обеспечивается ($-67,9$ кДж/моль) взаимодействием между связывающей π -орбиталью пропилена и 5s-орбиталью серебра. Энергия стабилизации $E_{\pi}^{(2)}$ равна $-53,8$ кДж/моль, а основной вклад в неё ($-43,5$ кДж/моль) даёт обратное донирование с занятой 4d-орбитали на разрыхляющую π^* -орбиталь. Доля π -связывания в общей энергии стабилизации $E^{(2)}$ ($-173,2$ кДж/моль) составляет $31,1\%$. В обоих случаях, Cu^+ и Ag^+ , орбитали-акцепторы (4s и 5s) заметно делокализованы (Рисунок 152б,в). Интересно, что на этих центрах наблюдается существенно больший вклад обратного донирования по сравнению с Zn^{2+} , а также с Cu^{2+} и Co^{2+} (обсуждаются далее). По-видимому, это связано со структурой орбитальных оболочек Cu^+ и Ag^+ , в которых донирующие d-орбитали находятся близко по энергии к разрыхляющей π^* -орбитали пропилена. Можно предположить, что структура орбитальной оболочки катионных центров определяется геометрией лигандиного поля, т. е. расположением окружающих атомов кислорода из каркаса цеолита, которое, как можно видеть, существенно отличается для Zn^{2+} и Cu^+ , Ag^+ (Рисунок 29, Рисунок 147, Рисунок 148). Сравнимые вклады в энергию связи прямого и обратного донирований, которые компенсируют друг друга с точки зрения переноса электронной плотности, по-видимому, объясняют такое низкое значение для переноса заряда с молекулой пропилена, наблюдавшееся для π -комплексов с Cu^+ и Ag^+ . Несмотря на указанные отличия, взаимодействие алкена с ионами Zn^{2+} , Cu^+ и Ag^+ в цеолите ZSM-5 можно рассматривать как пример общепринятого представления о природе σ - и π -связывания.

Наиболее сложными для анализа являются случаи взаимодействия пропилена с ионами Cu^{2+} и Co^{2+} (Рисунок 153). Оба катиона имеют неспаренные электроны, что приводит к появлению, с точки зрения квантовой химии, разных орбиталей (подоболочек) для электронов со спинами α и β . Картина взаимодействия с алкеном с точки зрения α -подоболочек для Cu^{2+} и Co^{2+} аналогична

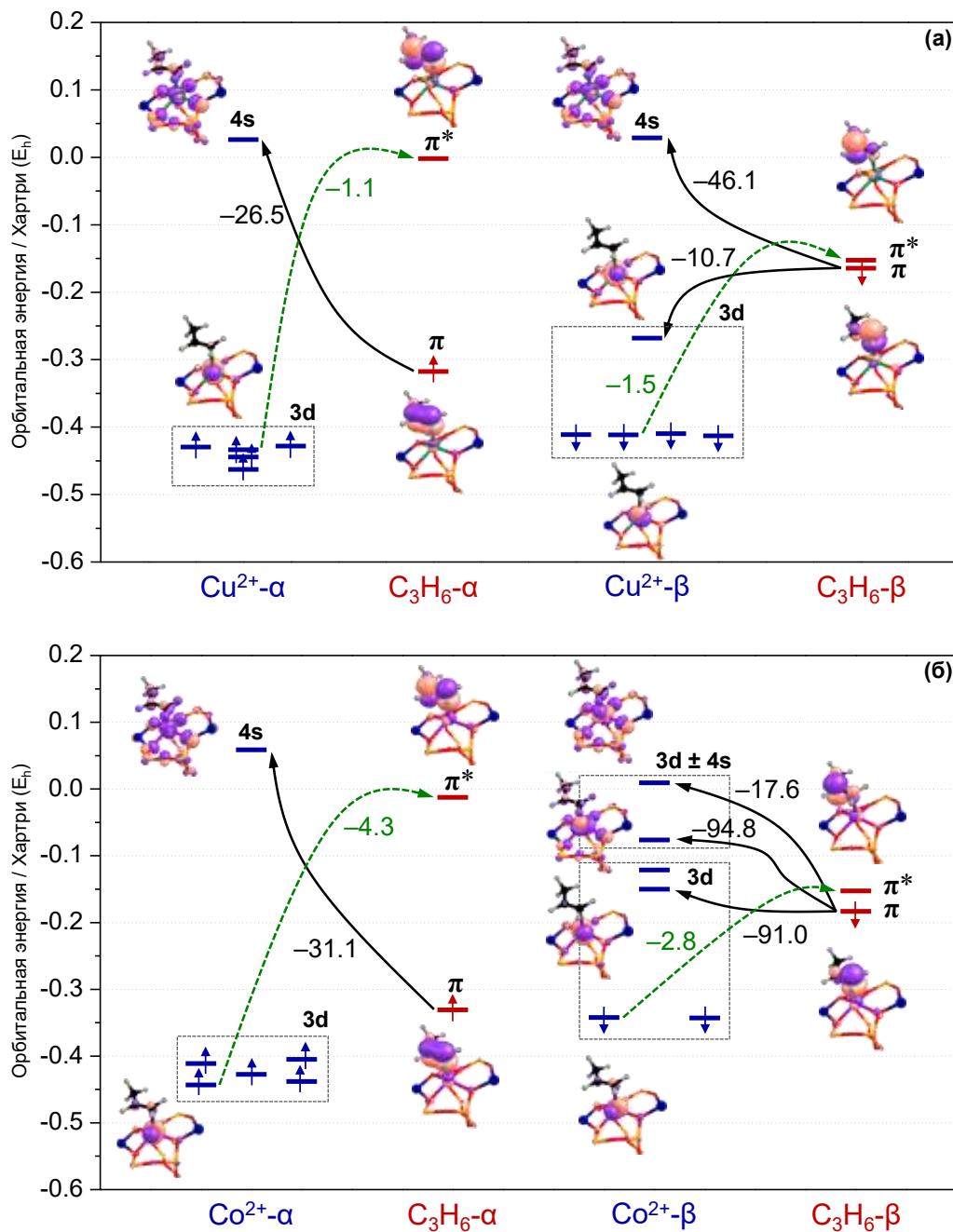


Рисунок 153 – Энергетическая диаграмма для электронных орбиталей, участвующих в образовании π -комплекса пропилена с ионами Cu^{2+} (а), Co^{2+} (б) в цеолите ZSM-5; вклады $E_{\sigma}^{(2)}$ и $E_{\pi}^{(2)}$ (кДж/моль) показаны над стрелками, которые обозначают σ -связывание (черные сплошные линии) и π -связывание (зелёные пунктирные линии)

случаю иона Zn^{2+} . Наибольший вклад в энергию $E_\sigma^{(2)}$ обеспечивает единственное взаимодействие (σ -связывание) между связывающей π^a -орбиталью пропилена и незанятой $4s^a$ -орбиталью катиона. Обратное донирование присутствует в небольшой степени, вклады взаимодействующих $3d^a$ -орбиталей и π^{*a} -орбитали при этом в энергию $E_\pi^{(2)}$ не превышают $-1,1$ и $-4,3$ кДж/моль для Cu^{2+} и Co^{2+} , соответственно. Для β -подоболочек π -связывание также не играет существенной роли в образовании связи с алкеном. Главный компонент энергии $E_\pi^{(2)}$ – взаимодействие разрыхляющей $\pi^{*\beta}$ -орбитали и $3d^\beta$ -орбиталей, которое количественно выражается в $-1,5$ и $-2,8$ кДж/моль для Cu^{2+} и Co^{2+} , соответственно. Принимая во внимание обе подоболочки, получаем, что энергия стабилизации $E_\pi^{(2)}$ равняется $-16,5$ и $-25,5$ кДж/моль для Cu^{2+} и Co^{2+} , что соответствует $11,1$ и $12,9$ % от общей энергии $E^{(2)}$. Таким образом, σ -связывание играет ключевую роль в образовании π -комплексов, при этом картина орбитального взаимодействия в случае подоболочек электронов со спином β сложная и заслуживает отдельного описания.

Для иона Cu^{2+} имеется две незанятые β -орбитали, $4s^\beta$ и одна из $3d^\beta$, которые могут быть акцепторами электронов (Рисунок 153а). Донирования со связывающей π^β -орбитали пропилена на две эти орбитали меди даёт наибольший вклад в энергию стабилизации $E_\sigma^{(2)}$. Примечательно, что именно взаимодействие π^β -орбитали алкена с $4s^\beta$ -орбиталью катиона имеет больший вклад в энергию стабилизации связи, чем с $3d^\beta$ -орбиталью, как можно было ожидать. Качественно это можно объяснить тем, что более низкая по энергии орбиталь-акцептор $3d^\beta$ геометрически несовместима с орбиталью-донором π^β из-за ограничивающего эффекта, которое оказывает поле лигандов на орбитали иона Cu^{2+} . Такой эффект также может быть причиной относительно невысокой энергии связи, выражаемой в виде энталпии адсорбции, для π -комплекса пропилена с центром Cu^{2+} , если принимать во внимание величину переноса заряды с молекулы алкена и сдвиг частоты колебания связи $C=C$ ($\Delta\nu_{C=C}$).

Ион Co^{2+} также имеет незанятые β -орбитали в $3d^\beta$ -оболочке, одна из которых гибридная, т. е. смешана с $4s^\beta$ -орбиталью. Таким образом, подоболочка электронов со спином β для кобальта состоит из двух занятых $3d^\beta$ -орбиталей, двух незанятых $3d^\beta$ -орбиталей и двух гибридных вакантных орбиталей типа $3d^\beta \pm 4s^\beta$. Два основных компонента энергии стабилизации $E_\sigma^{(2)}$ равны $-91,0$ и $-94,8$ кДж/моль и соответствуют донированию со связывающей π^β -орбитали пропилена на незанятые орбитали $3d^\beta$ и $3d^\beta \pm 4s^\beta$, причём гибридная орбиталь-акцептор состоит на 73 % из $3d^\beta$ и на 26 % из $4s^\beta$. Донирование на более высокую по энергии гибридную орбиталь $3d^\beta \pm 4s^\beta$, которая состоит на 28 % из $3d^\beta$ и на 71 % из $4s^\beta$, даёт всего $-17,6$ кДж/моль в энергию стабилизации $E_\sigma^{(2)}$. Видно, что донирование на чистую $3d^\beta$ -орбиталь и гибридную орбиталь $3d^\beta \pm 4s^\beta$ с большим вкладом $3d^\beta$ является определяющим для σ -связывания. В отличие от центра

Cu^{2+} , орбитали иона Co^{2+} не имеют пространственных ограничений, накладываемых окружающими катион лигандами, что подчеркивает важность геометрической совместимости взаимодействующих валентных орбиталей адсорбционного центра и π -орбиталей алкена.

В заключении данного раздела можно отметить, что используя методы DFT были выявлены несколько возможных механизмов образования связи между молекулами пропилена и катионными центрами в цеолите ZSM-5. Полученные данные показывают, что структура связи в π -комплексах алкена зависит от нескольких факторов, помимо σ - и π -связывания. В число таких факторов необходимо включить структуру орбитальной оболочки катиона, свойства отдельных орбиталей катиона и геометрическую совместимость взаимодействующих орбиталей алкена и катиона. Принимая во внимание описанные выше механизмы связывания молекул пропилена с разными катионными центрами, становится понятным, почему не удалось обнаружить простых корреляций между такими параметрами как теплота адсорбции пропилена и сдвиг частоты $\nu_{\text{C=C}}$ или между величиной переноса заряда и значением энергии E_{CT} . Причина этому – отсутствие единого механизма для образования π -комплексов, который бы обеспечил простую, возможно, линейную зависимость указанных характеристик. Именно поэтому, каждый случай необходимо рассматривать в отдельности, а какие-либо предсказания о стабильности π -комплексов на основании, например, изменения частоты колебания связи C=C вряд ли возможны. Таким образом, проведённое в рамках диссертационной работы исследование представляет важную фундаментальную информацию, которая расширяет понимание механизмов взаимодействия между алкенами и неорганическими твердыми бренстедовскими и льюисовскими кислотами.

Заключение к Главе 5

В Главе 5 представлены результаты исследования свойств цеолитов бета и ZSM-5, селективно модифицированных ионными центрами Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ag^+ , InO^+ , оксо-кластерами $(\text{ZnO})_n$ ($n = 2–5$) и $[\text{Cu}_3(\mu-\text{O}_3)]^{2+}$. Образцы цеолитов изучались на предмет механизмов их действия для активации и превращения $\text{C}_2–\text{C}_4$ алкенов. Описанные данные получены с использованием методом ЯМР ВМУ на ядрах ^{13}C и ^1H , ИК-Фурье спектроскопии и теории функционала плотности.

Результаты исследований убедительно доказывают, что при введении в цеолит указанных металлоконтактных частиц механизм олигомеризации и ароматизации алкенов изменяется по сравнению с превращением на немодифицированных цеолитах (Н-форма). Активация и превращение алкенов на Н-форме цеолита происходит с участием БКЦ и образованием в качестве интермедиатов карбениевых ионов или алкокси-частиц, метилзамещённых ЦПК, согласно механизму сопряжённой полимеризации. Для модифицированных цеолитов обнаружено, что

ключевыми интермедиатами являются π -комплексы алканов с катионными центрами M^{n+} , σ - и π -аллильные частицы, образующиеся путём диссоциации связи C–H в метильной группе алканов на парных центрах $M^{n+}\cdots O^-$ ($M^{n+}O^{2-}$), делокализованные карбанионные (полиеновые) частицы. Показано, что адсорбция алканов на металлсодержащих центрах термодинамически выгоднее, чем на БКЦ (за исключением In-центров), а образующиеся π -комплексы с катионными частицами являются стабильными при повышенных температурах. Это приводит к их превращению именно с участием металлсодержащих центров, а не БКЦ, что, в том числе, объясняет отсутствие в продуктах превращения нежелательных малых алканов. Установлено, что свойства катионных центров (Cu^{2+} , Zn^{2+}) и оксидоподобных частиц (Zn_nO_n , $[Cu_3(\mu-O_3)]^{2+}$) аналогичны с точки зрения механизма превращения алканов, за исключением того, что π -комплексы с оксидоподобными частицами могут быть менее стабильными, что выражается в большей вовлеченности БКЦ в превращения.

Олигомеризация C_3 – C_4 алканов с участием металлсодержащих частиц осуществляется следующим образом. Первый шаг превращения алкана – адсорбция на активном центре, катионе металла M^{n+} или атоме металла в составе оксидоподобной частицы, с образованием π -комплекса. Второй шаг – диссоциация связи C–H в аллильном положении на парном центре $M^{n+}\cdots O^-$ ($M^{n+}O^{2-}$) с образованием аллильного интермедиата со структурой как σ -аллила, так и π -аллила, которые находятся в равновесии. Удлинение углеводородной цепи происходит путём координации второй молекулы алкана к тому же центру с последующим встраиванием по связи M–C в аллильной частице с раскрытием двойной связи. Десорбция получающегося углеводородного фрагмента даёт олигомерный алкан с одной связью C=C в его составе. Ароматизация олигомерных алканов также осуществляется металлсодержащими центрами. Механизм данного процесса предложен по результатам, описанным в диссертационной работе. Превращение начинается с адсорбции и диссоциации олигомерного алкана на центре $M^{n+}\cdots O^-$ ($M^{n+}O^{2-}$) с образованием аллильной частицы. Далее происходит последовательное дегидрирование данного углеводородного интермедиата путём отщепления гидрид-ионов с образованием диеновых и триеновых структур и молекулярного водорода. Поверхностной формой существования непредельных углеводородных фрагментов являются делокализованные карбанионные (полиеновые) частицы, отрицательный заряд которых распределён между пятью атомами углерода. Диссоциация и дегидрирование триенового интермедиата даёт ароматический углеводород, БТК. Важным фундаментальным результатом является то, что в рамках предложенных механизмов найдено объяснение высокой селективности по ди- и тримерным алканам, а также БТК, наблюдаемой для металл-модифицированных цеолитных катализаторов.

Механизмы олигомеризации этилена установлены для случая цеолита ZSM-5, модифицированного ионами Zn^{2+} . Во-первых, впервые показано, что цеолит $Zn^{2+}/ZSM-5$ способен селективно превращать этилен в бутен-2 при температурах 296–473 К. Во-вторых, установлено, что такая реакция может осуществляться по двум путям: с образованием в качестве поверхностного интермедиата либо частицы винилцинка с дальнейшим встраиванием второй молекулы этилена по связи Zn–C, либо мостикового интермедиата $-\text{O}-(\text{CH}_2)_4-\text{Zn}-$ из двух молекул этилена.

Показано, что превращение пропилена на Cu-модифицированном цеолите ZSM-5 происходит преимущественно в акролеин при 573 К или в бензол и толуол при 773 К, что является практически важным результатом. Установлено, что ключевым интермедиатом окисления и ароматизации является поверхностный медь-аллил, а окислителем – оксо-кластеры $[\text{Cu}_3(\mu-\text{O})_3]^{2+}$.

Установлены важные особенности действия серебросодержащего цеолита ZSM-5 в качестве катализатора ароматизации лёгких алканов. Заметное превращение пропилена на цеолите Ag/H-ZSM-5 начинается при относительно высоких температурах (≥ 623 К), что можно объяснить высокой стабильностью адсорбционного π -комплекса алкена с ионами Ag^+ . Обнаружено, что водород, образующийся в результате дегидрирования и ароматизации алканов, не участвует в реакциях крекинга или гидрогенолиза, а расходуется на восстановление активных центров Ag^+ в цеолите, в результате чего наблюдается низкий выход малых алканов и высокая селективность по БТК, но при этом катализатор дезактивируется.

Наконец, важное фундаментальное открытие, сделанное в рамках диссертационной работы, – обнаружение разных механизмов образования π -комплексов или, другими словами, связи между алканами и катионными центрами в цеолитах. Данные, полученные для пропилена, адсорбированного на цеолит ZSM-5, в котором имеются ионы H^+ (БКЦ), Na^+ , Ag^+ , Cu^+ , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ca^{2+} или Co^{2+} , показывают, что природу связи в π -комплексе определяют не только способности катионов к σ - и π -связыванию, но и структура орбитальной оболочки катиона, свойства отдельных орбиталей катиона и геометрическая совместимость взаимодействующих орбиталей алкена и катиона, которая зависит от кислородного лигандного окружения катиона в канале цеолита.

Таким образом, в диссертационной работе впервые получены и представлены важные фундаментальные результаты, описывающие механизмы каталитического действия цеолитов, модифицированных Cu, Zn, Ag, In, применительно к активации и превращению C₂–C₄ алканов. Подобная информация имеет важное практическое значение для дальнейшего создания активных и селективных катализаторов олигомеризации, ароматизации и окисления лёгких алканов.

Основные результаты и выводы

1. Предложены новые методологические подходы к изучению механизмов каталитических превращений углеводородов на твёрдых кислотных катализаторах с использованием спектроскопии ЯМР высокого разрешения в твёрдом теле, ИК-спектроскопии и квантово-химических расчётов. В частности, разработаны метод ^1H ЯМР ВМУ для измерения концентрации гидроксильных групп цеолитов и подход в рамках теории функционала плотности к расчёту химических сдвигов ядер ^{13}C для углеводородных интермедиатов на поверхности металл-модифицированных цеолитов.
2. Установлено, что активация метана на цеолитах, модифицированных Cu, Zn, Ag, In, осуществляется путём гетеролитического разрыва связи C–H с образованием поверхностных металл-метильных или метоксидных частиц. Обнаружено, что природа металлсодержащих центров влияет на их свойства: ионные центры Zn^{2+} , $[\text{In}=\text{O}]^+$, Ag^+ и Cu^{2+} способны активировать метан, а ионные центры In^+ и Cu^+ , а также оксо-кластеры ZnO метан не активируют. Показано, что поверхностные частицы, образующихся из метана, обладают реакционной способностью в отношении различных субстратов: бензол, O_2 , CO.
3. Установлены природа, состав и структура поверхностных интермедиатов и продуктов превращения C_3 – C_4 алканов на Zn- и In-содержащих цеолитах при 298–673 К. Ключевыми интермедиатами являются частицы металл-н-алкила, π -комpleksы алканов, аллильные карбанионные частицы. Продемонстрировано, что ионы Zn^{2+} проявляют большую активность в превращении алканов по сравнению с оксо-кластерами ZnO , центры In^+ алканы не активируют, а оксо-ионы InO^+ способны активировать и превращать алканы по путям ароматизации в БТК и окисления в C_2 – C_4 карбоновые кислоты.
4. Обнаружено, что металлсодержащие центры, введённые в цеолит, участвуют в реакциях олигомеризации и ароматизации C_2 – C_4 алканов. Определены ключевые интермедиаты: π -комплексы алканов с катионными центрами, σ - и π -аллильные частицы, делокализованные карбанионные частицы. Предложено, что реакция олигомеризации осуществляется посредством встраивания молекулы алкена по связи металл–углерод в σ -аллильной частице, а реакция ароматизации происходит с участием делокализованных карбанионных частиц на металлсодержащих центрах.
5. Показано наличие разных механизмов образования π -комплексов алканов с катионными центрами в цеолитах. Установлено, что природу связи в π -комплексе определяют как способность катиона металла к σ - и π -связыванию, так и структура орбитальной оболочки катиона, свойства отдельных орбиталей катиона, геометрическая совместимость взаимодействующих орбиталей алкена и катиона.

Список публикаций по теме диссертации

1. Gabrienko, A.A., Stepanov, A.G. Structure of Allylic Intermediate on Zinc Oxide, π - or σ -? // Journal of Physical Chemistry C. – 2012. – Vol. 116. – № 20. – P. 11096–11099.
2. Gabrienko, A.A., Stepanov, A.G. Propene Disproportionation on ZnO // Chemical Physics Letters. – 2012. – Vol. 552. – P. 88–91.
3. Gabrienko, A.A., Arzumanov, S.S., Toktarev, A.V., Stepanov, A.G. Solid-State NMR Characterization of the Structure of Intermediates Formed from Olefins on Metal Oxides (Al_2O_3 and Ga_2O_3) // Journal of Physical Chemistry C. – 2012. – Vol. 116. – № 40. – P. 21430–21438.
4. Gabrienko, A.A., Arzumanov, S.S., Moroz, I.B., Toktarev, A.V., Wang, W., Stepanov, A.G. Methane Activation and Transformation on Ag/H-ZSM-5 Zeolite Studied with Solid-State NMR // Journal of Physical Chemistry C. – 2013. – Vol. 117. – № 15. – P. 7690–7702.
5. Gabrienko, A.A., Stepanov, A.G. Solid-State NMR Monitoring of a Double Bond Isomerization in Propene on ZnO // Chemical Physics Letters. – 2014. – Vol. 607. – P. 21–24.
6. Gabrienko, A.A., Arzumanov, S.S., Moroz, I.B., Prosvirin, I.P., Toktarev, A.V., Wang, W., Stepanov, A.G. Methane Activation on In-Modified ZSM-5: The State of Indium in the Zeolite and Pathways of Methane Transformation to Surface Species // Journal of Physical Chemistry C. – 2014. – Vol. 118. – № 15. – P. 8034–8043.
7. Gabrienko, A.A., Arzumanov, S.S., Luzgin, M.V., Stepanov, A.G., Parmon, V.N. Methane Activation on Zn^{2+} -Exchanged ZSM-5 Zeolites. The Effect of Molecular Oxygen Addition // Journal of Physical Chemistry C. – 2015. – Vol. 119. – № 44. – P. 24910–24918.
8. Gabrienko, A.A., Arzumanov, S.S., Toktarev, A.V., Danilova, I.G., Prosvirin, I.P., Kriventsov, V.V., Zaikovskii, V.I., Freude, D., Stepanov, A.G. Different Efficiency of Zn^{2+} and ZnO Species for Methane Activation on Zn-Modified Zeolite // ACS Catalysis. – 2017. – Vol. 7. – № 3. – P. 1818–1830.
9. Gabrienko, A.A., Danilova, I.G., Arzumanov, S.S., Pirutko, L.V., Freude, D., Stepanov, A.G. Direct Measurement of Zeolite Brønsted Acidity by FTIR Spectroscopy: Solid-State ^1H MAS NMR Approach for Reliable Determination of the Integrated Molar Absorption Coefficients // The Journal of Physical Chemistry C. – 2018. – Vol. 122. – № 44. – P. 25386–25395.
10. Gabrienko, A.A., Arzumanov, S.S., Toktarev, A.V., Freude, D., Haase, J., Stepanov, A.G. Propylene Transformation on Zn-Modified Zeolite: Is There Any Difference in the Effect of Zn^{2+} Cations or ZnO Species on the Reaction Occurrence? // The Journal of Physical Chemistry C. – 2019. – Vol. 123. – № 45. – P. 27573–27583.
11. Arzumanov, S.S., Gabrienko, A.A., Toktarev, A.V., Lashchinskaya, Z.N., Freude, D., Haase, J., Stepanov, A.G. Propane Transformation on Zn-Modified Zeolite. Effect of the Nature of

Zn Species on Alkane Aromatization and Hydrogenolysis // The Journal of Physical Chemistry C. – 2019. – Vol. 123. – № 50. – P. 30473–30485.

12. Lashchinskaya, Z.N., Gabrienko, A.A., Arzumanov, S.S., Kolganov, A.A., Toktarev, A.V., Freude, D., Haase, J., Stepanov, A.G. Which Species, Zn^{2+} Cations or ZnO Clusters, Are More Efficient for Olefin Aromatization? ^{13}C Solid-State NMR Investigation of n-But-1-ene Transformation on Zn-Modified Zeolite // ACS Catalysis. – 2020. – Vol. 10. – № 23. – P. 14224–14233.
13. Gabrienko, A.A., Danilova, I.G., Arzumanov, S.S., Freude, D., Stepanov, A.G. Does the Zn^{2+} Species Introduced into H-ZSM-5 Zeolite Affect the Strength of Brønsted Acid Sites? // ChemCatChem. – 2020. – Vol. 12. – № 2. – P. 478–487.
14. Gabrienko, A.A., Arzumanov, S.S., Lashchinskaya, Z.N., Toktarev, A.V., Freude, D., Haase, J., Stepanov, A.G. n-Butane Transformation on Zn/H-BEA. The Effect of Different Zn Species (Zn^{2+} and ZnO) on the Reaction Performance // Journal of Catalysis. – 2020. – Vol. 391. – P. 69–79.
15. Gabrienko, A.A., Lashchinskaya, Z.N., Arzumanov, S.S., Toktarev, A.V., Freude, D., Haase, J., Stepanov, A.G. 1H MAS NMR In Situ Reaction Monitoring Reveals the Particular Effects of Zn^{2+} and ZnO Species on the Kinetics of Isobutane Transformation on Zn-Modified Zeolites // The Journal of Physical Chemistry C. – 2021. – Vol. 125. – № 39. – P. 21471–21480.
16. Gabrienko, A.A., Lashchinskaya, Z.N., Arzumanov, S.S., Toktarev, A.V., Freude, D., Haase, J., Stepanov, A.G. Isobutene Transformation to Aromatics on Zn-Modified Zeolite: Particular Effects of Zn^{2+} and ZnO Species on the Reaction Occurrence Revealed with Solid-State NMR and FTIR Spectroscopy // The Journal of Physical Chemistry C. – 2021. – Vol. 125. – № 28. – P. 15343–15353.
17. Stepanov, A.G., Arzumanov, S.S., Gabrienko, A.A. Unraveling the Mechanism of Methane Activation on Zn-Modified Zeolites by Solid-State NMR // Chemistry: Methods. – 2021. – Vol. 1. – № 5. – P. 224–230.
18. Gabrienko, A.A., Arzumanov, S.S., Toktarev, A.V., Prosvirin, I.P., Freude, D., Haase, J., Stepanov, A.G. Propane Transformation on In-Modified Zeolite BEA // The Journal of Physical Chemistry C. – 2022. – Vol. 126. – № 38. – P. 16204–16214.
19. Gabrienko, A.A., Lashchinskaya, Z.N., Arzumanov, S.S., Toktarev, A.V., Freude, D., Haase, J., Stepanov, A.G. Isobutane Transformation to Aromatics on Zn-Modified Zeolites: Intermediates and the Effect of Zn^{2+} and ZnO Species on the Reaction Occurrence Revealed by ^{13}C MAS NMR // ChemPhysChem. – 2022. – Vol. 23. – № 1. – P. e202100587.

20. Lashchinskaya, Z.N., Gabrienko, A.A., Kolganov, A.A., Pidko, E.A., Stepanov, A.G. Selective Dimerization of Ethene to 2-Butene on Zn²⁺-Modified ZSM-5 Zeolite // Journal of Physical Chemistry C. – 2022. – Vol. 126. – № 15. – P. 6570–6577.
21. Kolganov, A.A., Gabrienko, A.A., Stepanov, A.G. The DFT Approach to Predict ¹³C NMR Chemical Shifts of Hydrocarbon Species Adsorbed on Zn-Modified Zeolites // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2022. – Vol. 24. – № 36. – P. 22241–22249.
22. Kolganov, A.A., Gabrienko, A.A., Chernyshov, I.Y., Stepanov, A.G., Pidko, E.A. Property-Activity Relations of Multifunctional Reactive Ensembles in Cation-Exchanged Zeolites: A Case Study of Methane Activation on Zn²⁺-Modified Zeolite BEA // Physical Chemistry Chemical Physics – 2022. – Vol. 24. – P. 6492–6504.
23. Lashchinskaya, Z.N., Gabrienko, A.A., Prosvirin, I.P., Toktarev, A.V., Stepanov, A.G. Effect of Silver Cations on Propene Aromatization on H-ZSM-5 Zeolite Investigated by ¹³C MAS NMR and FTIR Spectroscopy // ACS Catalysis. – 2023. – Vol. 13. – № 15. – P. 10248–10260.
24. Kolganov, A.A., Gabrienko, A.A., Stepanov, A.G. Reaction of Methane with Benzene and CO on Cu-Modified ZSM-5 Zeolite Investigated by ¹³C MAS NMR Spectroscopy // Chemical Physics Letters. – 2023. – Vol. 810. – P. 140188.
25. Gabrienko, A.A., Arzumanov, S.S., Lashchinskaya, Z.N., Toktarev, A.V., Prosvirin, I.P., Stepanov, A.G. n-Butane Transformation on In-Modified ZSM-5 Zeolite: A Case Study by ¹³C MAS NMR and FTIR Spectroscopy // The Journal of Physical Chemistry C. – 2023. – Vol. 127. – № 35. – P. 17377–17388.
26. Lashchinskaya, Z.N., Gabrienko, A.A., Stepanov, A.G. Propene Transformation on Cu-Modified ZSM-5 Zeolite: Aromatization and Oxidation // Microporous and Mesoporous Materials. – 2023. – Vol. 350. – P. 112448.
27. Lashchinskaya, Z.N., Gabrienko, A.A., Toktarev, A.V., Stepanov, A.G. ¹³C MAS NMR Mechanistic Study of Propene Transformation on Silver-Modified ZSM-5 Zeolite in the Presence of Molecular Oxygen // Applied Magnetic Resonance. – 2024. – Vol. 55. – № 10. – P. 1263–1274.
28. Gabrienko, A.A., Kvasova, E.S., Kolokolov, D.I., Gorbunov, D.E., Nizovtsev, A.S., Lashchinskaya, Z.N., Stepanov, A.G. Understanding Alkene Interaction with Metal-Modified Zeolites: Thermodynamics and Mechanism of Bonding in the π-Complex // Inorganic Chemistry. – 2024. – Vol. 63. – № 11. – P. 5083–5097.
29. Lashchinskaya, Z.N., Gabrienko, A.A., Stepanov, A.G. Mechanisms of Light Alkene Oligomerization on Metal-Modified Zeolites // ACS Catalysis. – 2024. – Vol. 14. – № 7. – P. 4984–4998.

30. Lashchinskaya, Z.N., Gabrienko, A.A., Arzumanov, S.S., Toktarev, A.V., Prosvirin, I.P., Stepanov, A.G. Isobutane Activation and Transformation on In-Modified ZSM-5 Zeolites: Insights from Solid-State NMR, FTIR Spectroscopy, and DFT Calculations // The Journal of Physical Chemistry C. – 2024. – Vol. 128. – № 39. – P. 16532–16550.
31. Gabrienko, A.A., Kolganov, A.A., Yashnik, S.A., Kriventsov, V.V., Stepanov, A.G. Methane to Methanol Transformation on Cu²⁺/H-ZSM-5 Zeolite. Characterization of Copper State and Mechanism of the Reaction // Chemistry - A European Journal. – 2025. – P. 202403167.

Список сокращений

- ЯМР ВМУ – ядерный магнитный резонанс с вращением образца под магическим углом
- КП – кросс-поляризация
- м. д. – миллионная доля
- Гц – герц
- РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
- EXAFS – протяженная осцилляционная структура спектра рентгеновского поглощения
- КЧ – координационное число
- XANES – околопороговая тонкая структура спектра рентгеновского поглощения
- ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия
- СЭМ – сканирующая электронная микроскопия
- РФА – рентгенофазовый анализ
- DFT – теория функционала плотности (англ., density functional theory)
- ЭРС – энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия
- ТПВ – термопрограммируемое восстановление
- ТПД – термопрограммируемая десорбция
- ГХ-МС – газовая хроматография-масс-спектрометрия
- ИСП-ОЭС – оптическая эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанный плазмой
- ЭСДО – электронная спектроскопия диффузного отражения
- ППЗ – полоса переноса заряда
- ИКС – ИК-Фурье спектроскопия в режиме пропускания
- ИКДО – ИК-спектроскопия диффузного отражения
- δ – деформационное колебание
- v – валентное колебание
- s – симметричное колебание (v_s)

а – антисимметричное колебание (v_a)

у. е. – условные единицы

ZSM-5 – цеолит Socony Mobil-5, структурный тип MFI

BEA – цеолит бета, структурный тип BEA

BKЦ – бренстедовский кислотный центр, бренстедовские кислотные центры

LKЦ – льюисовский кислотный центр, льюисовские кислотные центры

БТК – бензол, толуол, ксиолы

БТЭК – бензол, толуол, этилбензол, ксиолы

ПАУ – полициклические ароматические углеводороды

ДМЦ – диметилцинк

TMF – trimethylphosphine

TMC – tetramethylsilane

ЦПК – цикlopentенильные катионы

μ – микро (10^{-6}), например $\mu\text{моль}$ (10^{-6} моль)

ИК СО РАН – Институт катализа Сибирского отделения РАН

НГУ – Новосибирский государственный университет

ИХКиГ СО РАН – Институт химической кинетики и горения Сибирского отделения РАН

Список литературы

1. Franz, R., Uslamin, E.A., Pidko, E.A. Challenges for the Utilization of Methane as a Chemical Feedstock // Mendeleev Communications. – 2021. – Vol. 31. – № 5. – P. 584–592.
2. Kosinov, N., Liu, C., Hensen, E.J.M., Pidko, E.A. Engineering of Transition Metal Catalysts Confined in Zeolites // Chemistry of Materials. – 2018. – Vol. 30. – № 10. – P. 3177–3198.
3. Sharifi, K., Halladj, R., Royae, S.J., Towfighi, F., Firoozi, S., Yousefi, H. Effective Factors on Performance of Zeolite Based Metal Catalysts in Light Hydrocarbon Aromatization // Reviews in Chemical Engineering. – 2023. – Vol. 39. – № 3. – P. 513–540.
4. Zhang, Q., Gao, S., Yu, J. Metal Sites in Zeolites: Synthesis, Characterization, and Catalysis // Chemical Reviews. – 2023. – Vol. 123. – № 9. – P. 6039–6106.
5. del Campo, P., Martínez, C., Corma, A. Activation and Conversion of Alkanes in the Confined Space of Zeolite-Type Materials // Chemical Society Reviews. – 2021. – Vol. 50. – № 15. – P. 8511–8595.
6. Zhang, H., Wei, L., Sun, Y., Liang, F., Wang, C. Transformation of Metal Species and Catalytic Reaction Mechanism of Metal Modified ZSM-5 in Alkane Aromatization // Fuel Processing Technology. – 2023. – Vol. 245. – P. 107739.
7. Grant, J.T., Venegas, J.M., McDermott, W.P., Hermans, I. Aerobic Oxidations of Light Alkanes over Solid Metal Oxide Catalysts // Chemical Reviews. – 2018. – Vol. 118. – № 5. – P. 2769–2815.
8. Tang, Y., Li, Y., Tao, F. Activation and Catalytic Transformation of Methane under Mild Conditions // Chemical Society Reviews. – 2022. – Vol. 51. – № 1. – P. 376–423.
9. Qu, Z., Sun, Q. Advances in Zeolite-Supported Metal Catalysts for Propane Dehydrogenation // Inorganic Chemistry Frontiers. – 2022. – Vol. 9. – № 13. – P. 3095–3115.
10. Artsiusheuski, M.A., Verel, R., van Bokhoven, J.A., Sushkevich, V.L. Methane Transformation over Copper-Exchanged Zeolites: From Partial Oxidation to C–C Coupling and Formation of Hydrocarbons // ACS Catalysis. – 2021. – Vol. 11. – № 20. – P. 12543–12556.
11. Mallette, A.J., Shilpa, K., Rimer, J.D. The Current Understanding of Mechanistic Pathways in Zeolite Crystallization // Chemical Reviews. – 2024. – Vol. 124. – № 6. – P. 3416–3493.
12. Zhang, H., Li, J., Wang, D., Wang, Y., Xiong, H. A Review on the Active Sites for Direct Oxidation of Methane to Methanol by Copper-Zeolites: Coordination Structure, Formation and Activity // Coordination Chemistry Reviews. – 2024. – Vol. 503. – P. 215637.
13. Mengwen, H., Yasumura, S., Toyao, T., Shimizu, K.-i., Maeno, Z. In- and Ga-Oxo Clusters/Hydrides in Zeolites: Speciation and Catalysis for Light-Alkane Activations/Transformations // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2023. – Vol. 25. – № 15. – P. 10211–10230.

14. Yuan, Y., Zhao, Z., Lobo, R.F., Xu, B. Site Diversity and Mechanism of Metal-Exchanged Zeolite Catalyzed Non-Oxidative Propane Dehydrogenation // Advanced Science. – 2023. – Vol. 10. – № 13. – P. 2207756.
15. Gong, X., Çağlayan, M., Ye, Y., Liu, K., Gascon, J., Dutta Chowdhury, A. First-Generation Organic Reaction Intermediates in Zeolite Chemistry and Catalysis // Chemical Reviews. – 2022. – Vol. 122. – № 18. – P. 14275–14345.
16. Newton, M.A., Knorpp, A.J., Sushkevich, V.L., Palagin, D., van Bokhoven, J.A. Active Sites and Mechanisms in the Direct Conversion of Methane to Methanol Using Cu in Zeolitic Hosts: a Critical Examination // Chemical Society Reviews. – 2020. – Vol. 49. – № 5. – P. 1449–1486.
17. Guisnet, M., Gnepp, N.S. Aromatization of Short Chain Alkanes on Zeolite Catalysts // Applied Catalysis A: General. – 1992. – Vol. 89. – P. 1–30.
18. Guisnet, M., Gnepp, N.S., Aittaleb, D., Doyemet, Y.J. Conversion of Light Alkanes into Aromatic Hydrocarbons: VI. Aromatization of C₂–C₄ Alkanes on H-ZSM-5 – Reaction Mechanisms // Applied Catalysis A: General. – 1992. – Vol. 87. – № 2. – P. 255–270.
19. Bhan, A., Delgass, W.N. Propane Aromatization over HZSM-5 and Ga/HZSM-5 Catalysts // Catalysis Reviews - Science and Engineering. – 2008. – Vol. 50. – № 1. – P. 19–151.
20. Seddon, D. Paraffin Oligomerisation to Aromatics // Catalysis Today. – 1990. – Vol. 6. – № 3. – P. 351–372.
21. Scurrell, M.S. Factors Affecting the Selectivity of the Aromatization of Light Alkanes on Modified ZSM-5 Catalysts // Applied Catalysis. – 1988. – Vol. 41. – P. 89–98.
22. Hagen, A., Schneider, E., Benter, M., Krogh, A., Kleinert, A., Roessner, F. Modification of Acid Supports by Solid-State Redox Reaction Part II. Acid and Catalytic Properties // Journal of Catalysis. – 2004. – Vol. 226. – P. 171–182.
23. Iglesia, E., Barton, D.G., Biscardi, J.A., Gines, M.J.L., Soled, S.L. Bifunctional Pathways in Catalysis by Solid Acids and Bases // Catalysis Today. – 1997. – Vol. 38. – № 3. – P. 339–360.
24. Ono, Y. Transformation of Lower Alkanes into Aromatic Hydrocarbons over ZSM-5 Zeolites // Catalysis Reviews. – 1992. – Vol. 34. – № 3. – P. 179–226.
25. Chizallet, C., Bouchy, C., Larmier, K., Pirngruber, G. Molecular Views on Mechanisms of Brønsted Acid-Catalyzed Reactions in Zeolites // Chemical Reviews. – 2023. – Vol. 123. – № 9. – P. 6107–6196.
26. Thomas, C.L. Chemistry of Cracking Catalysts // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 1949. – Vol. 41. – № 11. – P. 2564–2573.
27. Greensfelder, B.S., Voge, H.H., Good, G.M. Catalytic and Termal Cracking of Pure Hydrocarbons // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 1949. – Vol. 41. – № 11. – P. 2573–2584.

28. Caeiro, G., Carvalho, R.H., Wang, X., Lemos, M.A.N.D.A., Lemos, F., Guisnet, M., Ribeiro, F.R. Activation of C₂–C₄ Alkanes Over Acid and Bifunctional Zeolite Catalysts // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2006. – Vol. 255. – № 1-2. – P. 131–158.
29. Haouas, M., Walspurger, S., Sommer, J. Regioselective H/D Isotope Exchange and Skeletal Rearrangement Reactions of Propane over Strong Solid Acids // Journal of Catalysis. – 2003. – Vol. 215. – P. 122–128.
30. Haouas, M., Walspurger, S., Taulelle, F., Sommer, J. The Initial Stages of Solid Acid-Catalyzed Reactions of Adsorbed Propane. A Mechanistic Study by in Situ MAS NMR // Journal of the American Chemical Society. – 2004. – Vol. 126. – P. 599–606.
31. Sommer, J., Habermacher, D., Jost, R., Sassi, A. H/D Exchange Between Light Alkanes and Deuterated Strong Acids. Competition Between Regiospecific Isotope Exchange and Skeletal Rearrangement: An ¹H/²H NMR Study // Applied Catalysis A: General. – 1999. – Vol. 181. – № 2. – P. 257–265.
32. Sommer, J., Hachoumy, M., Garin, F., Barthomeuf, D., Vedrine, J. Alkene Formation during Low-Temperature Alkane Activation on Various Solid Acids or Superacids // Journal of the American Chemical Society. – 1995. – Vol. 117. – № 3. – P. 1135–1136.
33. Buchanan, J.S., Santesteban, J.G., Haag, W.O. Mechanistic Considerations in Acid-Catalyzed Cracking of Olefins // Journal of Catalysis. – 1996. – Vol. 158. – № 1. – P. 279–287.
34. Krannila, H., Haag, W.O., Gates, B.C. Monomolecular and Bimolecular Mechanism of Paraffin Cracking: n-Butane Cracking Catalyzed by HZSM-5 // Journal of Catalysis. – 1992. – Vol. 135. – P. 115–124.
35. Haag, W.O., Dessau, R.M., Duality of Mechanism for Acid-Catalyzed Paraffin Cracking // Proceedings of 8th International Congress on Catalysis – Berlin: 1984. – P. 305–316.
36. Bandiera, J., Ben Taarit, Y. Catalytic Investigation of the Dehydrogenation Properties of Pentasil Type Zeolites as Compared with Their Cracking Properties // Applied Catalysis. – 1990. – Vol. 62. – № 1. – P. 309–316.
37. Arzumanov, S.S., Reshetnikov, S.I., Stepanov, A.G., Parmon, V.N., Freude, D. In situ ¹H and ¹³C MAS NMR Kinetic Study of the Mechanism of H/D Exchange for Propane on Zeolite HZSM-5 // Journal of Physical Chemistry B. – 2005. – Vol. 109. – № 42. – P. 19748–19757.
38. Arzumanov, S.S., Stepanov, A.G., Freude, D. Kinetics of H/D Exchange for n-Butane on Zeolite H-ZSM-5 Studied with ¹H MAS NMR In Situ // Journal of Physical Chemistry C. – 2008. – Vol. 112. – № 33. – P. 11869–11874.
39. Stepanov, A.G., Ernst, H., Freude, D. In situ ¹H MAS NMR Studies of the H/D Exchange of Deuterated Propane Adsorbed on Zeolite H-ZSM-5 // Catalysis Letters. – 1998. – Vol. 54. – № 1-2. – P. 1–4.

40. Stepanov, A.G., Arzumanov, S.S., Luzgin, M.V., Ernst, H., Freude, D., Parmon, V.N. In Situ ^1H and ^{13}C MAS NMR Study of the Mechanism of H/D Exchange for Deuterated Propane Adsorbed on HZSM-5 // Journal of Catalysis. – 2005. – Vol. 235. – № 1. – P. 221–228.
41. Kramer, G.J., van Santen, R.A., Emeis, C.A., Nowak, A.K. Understanding the Acid Behavior of Zeolites from Theory and Experiment // Nature. – 1993. – Vol. 363. – № 6429. – P. 529–531.
42. Kazansky, V.B., Frash, M.V., van Santen, R.A. A Quantum-Chemical Study of Adsorbed Nonclassical Carbonium Ions as Active Intermediates in Catalytic Transformations of Paraffins. II. Protolytic Dehydrogenation and Hydrogen-Deuterium Hetero-Isotope Exchange of Paraffins on High-Silica Zeolites // Catalysis Letters. – 1994. – Vol. 28. – P. 211–222.
43. Kazansky, V.B., Senchenya, I.N., Frash, M.V., van Santen, R.A. A Quantum-Chemical Study of Adsorbed Nonclassical Carbonium Ions as Active Intermediates in Catalytic Transformations of Paraffins. I. Protolytic Cracking of Ethane on High Silica Zeolites // Catalysis Letters. – 1994. – Vol. 27. – P. 345–354.
44. Quann, R.J., Green, L.A., Tabak, S.A., Krambeck, F.J. Chemistry of Olefin Oligomerization over ZSM-5 Catalysts // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 1988. – Vol. 27. – № 4. – P. 565–570.
45. Spoto, G., Bordiga, S., Ricchiardi, G., Scarano, D., Zecchina, A., Borello, E. IR Study of Ethene and Propene Oligomerization on H-ZSM-5: Hydrogen-Bonded Precursor Formation, Initiation and Propagation Mechanisms and Structure of the Entrapped Oligomers // Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions. – 1994. – Vol. 90. – № 18. – P. 2827–2835.
46. Bjørgen, M., Lillerud, K.-P., Olsbye, U., Bordiga, S., Zecchina, A. 1-Butene Oligomerization in Brönsted Acidic Zeolites: Mechanistic Insights from Low-Temperature in Situ FTIR Spectroscopy // The Journal of Physical Chemistry B. – 2004. – Vol. 108. – № 23. – P. 7862–7870.
47. Lazo, N.D., Richardson, B.R., Schettler, P.D., White, J.L., Munson, E.J., Haw, J.F. In Situ Variable-Temperature ^{13}C MAS NMR-Study of the Reactions of Isobutylene in Zeolites HY and HZSM-5 // Journal of Physical Chemistry. – 1991. – Vol. 95. – № 23. – P. 9420–9425.
48. Koninckx, E., Colin, J.G., Broadbelt, L.J., Vernuccio, S. Catalytic Conversion of Alkenes on Acidic Zeolites: Automated Generation of Reaction Mechanisms and Lumping Technique // ACS Engineering Au. – 2022. – Vol. 2. – № 3. – P. 257–271.
49. Sarazen, M.L., Doskocil, E., Iglesia, E. Catalysis on Solid Acids: Mechanism and Catalyst Descriptors in Oligomerization Reactions of Light Alkenes // Journal of Catalysis. – 2016. – Vol. 344. – P. 553–569.
50. Sarazen, M.L., Doskocil, E., Iglesia, E. Effects of Void Environment and Acid Strength on Alkene Oligomerization Selectivity // ACS Catalysis. – 2016. – Vol. 6. – № 10. – P. 7059–7070.

51. Jin, F., Zhang, P., Wu, G. Fundamental Kinetics Model of Acidity-Activity Relation for Ethylene Oligomerization and Aromatization over ZSM-5 Zeolites // Chemical Engineering Science. – 2021. – Vol. 229. – P. 116144.
52. Li, C., Dong, X., Yu, Y. Mechanism Insight into Ethylene Oligomerization on Zeolite K-LTA Surface: A DFT and kMC Study // Applied Surface Science. – 2023. – Vol. 626. – P. 157298.
53. Corma, A., Iborra, S., Oligomerization of Alkenes // Catalysts for Fine Chemical Synthesis: Microporous and Mesoporous Solid Catalysts – Chichester: John Wiley & Sons, Ltd, 2006. – P. 125–140.
54. Hawkins, A.P., Zachariou, A., Parker, S.F., Collier, P., Howe, R.F., Lennon, D. Studies of Propene Conversion Over H-ZSM-5 Demonstrate the Importance of Propene as an Intermediate in Methanol-to-Hydrocarbons Chemistry // Catalysis Science & Technology. – 2021. – Vol. 11. – № 8. – P. 2924–2938.
55. Vedrine, J.C., Dejaifve, P., Garbowski, E.D., Derouane, E.G., Aromatics Formation from Methanol and Light Olefins Conversions on H-ZSM-5 Zeolite: Mechanism and Intermediate Species // Studies in Surface Science and Catalysis – Amsterdam: Elsevier, 1980. – P. 29–37.
56. Haw, J.F., Richardson, B.R., Oshiro, I.S., Lazo, N.D., Speed, J.A. Reactions of Propene on Zeolite HY Catalyst Studied by in Situ Variable-Temperature Solid-State Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy // Journal of the American Chemical Society. – 1989. – Vol. 111. – № 6. – P. 2052–2058.
57. Miller, S.J., Olefin Oligomerization Over High Silica Zeolites // Studies in Surface Science and Catalysis – Amsterdam: Elsevier, 1988. – P. 187–197.
58. Kiricsi, I., Förster, H. Chemisorption of Propene on HZSM-5 by Ultraviolet and Infrared Spectroscopy // Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases. – 1988. – Vol. 84. – № 2. – P. 491–499.
59. Stepanov, A.G., Luzgin, M.V., Arzumanov, S.S., Ernst, H., Freude, D. n-Butene Conversion on H-Ferrierite Studied by ^{13}C MAS NMR // Journal of Catalysis. – 2002. – Vol. 211. – № 1. – P. 165–172.
60. Kazansky, V.B., Senchenya, I.N. Quantum Chemical Study of the Electronic Structure and Geometry of Surface Alkoxy Groups as Probable Active Intermediates of Heterogeneous Acidic Catalysts: What Are the Adsorbed Carbenium Ions? // Journal of Catalysis. – 1989. – Vol. 119. – № 1. – P. 108–120.
61. Kazansky, V.B. Adsorbed Carbocations as Transition States in Heterogeneous Acid Catalyzed Transformations of Hydrocarbons // Catalysis Today. – 1999. – Vol. 51. – № 3. – P. 419–434.
62. Frash, M.V., Kazansky, V.B., Rigby, A.M., van Santen, R.A. Density Functional and Hartree-Fock Calculations on the Cyclopropane Ring Intermediates Involved in the Zeolite-Catalyzed Skeletal Isomerization of Hydrocarbons and in the Carbon Isotope Scrambling in 2-Propyl Cation // Journal of Physical Chemistry B. – 1997. – Vol. 101. – № 27. – P. 5346–5351.

63. Boronat, M., Viruela, P., Corma, A. Theoretical Study of the Mechanism of Zeolite-Catalyzed Isomerization Reactions of Linear Butenes // Journal of Physical Chemistry A. – 1998. – Vol. 102. – № 6. – P. 982–989.
64. Boronat, M., Corma, A. Are Carbenium and Carbonium Ions Reaction Intermediates in Zeolite-Catalyzed Reactions? // Applied Catalysis A: General. – 2008. – Vol. 336. – № 1. – P. 2–10.
65. Ren, Q., Rybicki, M., Sauer, J. Interaction of C₃–C₅ Alkenes with Zeolitic Brønsted Sites: π-Complexes, Alkoxides, and Carbenium Ions in H-FER // The Journal of Physical Chemistry C. – 2020. – Vol. 124. – № 18. – P. 10067–10078.
66. Cnudde, P., De Wispelaere, K., Van der Mynsbrugge, J., Waroquier, M., Van Speybroeck, V. Effect of Temperature and Branching on the Nature and Stability of Alkene Cracking Intermediates in H-ZSM-5 // Journal of Catalysis. – 2017. – Vol. 345. – P. 53–69.
67. Chen, W., Yi, X., Liu, Z., Tang, X., Zheng, A. Carbocation Chemistry Confined in Zeolites: Spectroscopic and Theoretical Characterizations // Chemical Society Reviews. – 2022. – Vol. 51. – № 11. – P. 4337–4385.
68. Stepanov, A.G., Luzgin, M.V., Romannikov, V.N., Sidelnikov, V.N., Paukshtis, E.A. The Nature, Structure, and Composition of Adsorbed Hydrocarbon Products of Ambient Temperature Oligomerization of Ethylene on Acidic Zeolite H-ZSM-5 // Journal of Catalysis. – 1998. – Vol. 178. – № 2. – P. 466–477.
69. Stepanov, A.G., Sidelnikov, V.N., Zamaraev, K.I. In Situ ¹³C-Solid-State NMR and Ex Situ GC-MS Analysis of the Products of Tert-Butyl Alcohol Dehydration on H-ZSM-5 Zeolite Catalyst // Chemistry - A European Journal. – 1996. – Vol. 2. – № 2. – P. 157–167.
70. Geobaldo, F., Spoto, G., Bordiga, S., Lamberti, C., Zecchina, A. Propene Oligomerization on H-mordenite: Hydrogen-Bonding Interaction, Chain Initiation, Propagation and Hydrogen Transfer Studied by Temperature-Programmed FTIR and UV–VIS Spectroscopies // Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions. – 1997. – Vol. 93. – № 6. – P. 1243–1249.
71. Kondo, J.N., Liqun, S., Wakabayashi, F., Domen, K. IR Study of Adsorption and Reaction of 1-Butene on H-ZSM-5 // Catalysis Letters. – 1997. – Vol. 47. – P. 129–133.
72. Kondo, J.N., Domen, K., Wakabayashi, F. Double Bond Migration of 1-Butene Without Protonated Intermediate on D-ZSM-5 // Microporous and Mesoporous Materials. – 1998. – Vol. 21. – № 4-6. – P. 429–437.
73. Ishikawa, H., Yoda, E., Kondo, J.N., Wakabayashi, F., Domen, K. Stable Dimerized Alkoxy Species of 2-Methylpropene on Mordenite Zeolite Studied by FT-IR // Journal of Physical Chemistry B. – 1999. – Vol. 103. – P. 5681–5686.

74. Kondo, J.N., Ishikawa, H., Yoda, E., Wakabayashi, F., Domen, K. Structure of Dimerized Alkoxy Species of 2-Methylpropene on Zeolites and Silica-Alumina Studied by FT-IR // The Journal of Physical Chemistry B. – 1999. – Vol. 103. – № 40. – P. 8538–8543.
75. Stepanov, A.G., Luzgin, M.V. Interaction of Acetonitrile With Olefins and Alcohols in Zeolite H-ZSM-5. In Situ Solid-State NMR Characterization of the Reaction Products // Chemistry - A European Journal. – 1997. – Vol. 3. – № 1. – P. 47–56.
76. Luzgin, M.V., Stepanov, A.G. The Ritter Reaction in Zeolite H-ZSM-5. NMR Observation of the Intermediate N-Alkylnitrilium Cation Formed on Interaction between t-BuOH and MeCN // Mendeleev Communications. – 1996 – № 6. – P. 238–239.
77. Dai, W.L., Wang, C.M., Yi, X.F., Zheng, A.M., Li, L.D., Wu, G.J., Guan, N.J., Xie, Z.K., Dyballa, M., Hunger, M. Identification of tert-Butyl Cations in Zeolite H-ZSM-5: Evidence from NMR Spectroscopy and DFT Calculations // Angewandte Chemie International Edition. – 2015. – Vol. 54. – № 30. – P. 8783–8786.
78. Barich, D.H., Xu, T., Song, W., Wang, Z., Deng, F., Haw, J.F. N-Alkylnitrilium Cations in Zeolites: A Study Using Theoretical Chemistry and in Situ NMR with the Pulse-Quench Reactor // Journal of Physical Chemistry B. – 1998. – Vol. 102. – № 37. – P. 7163–7168.
79. Stepanov, A.G., Luzgin, M.V., Romannikov, V.N., Zamaraev, K.I. Carbenium Ion Properties of Octene-1 Adsorbed on Zeolite H-ZSM-5 // Catalysis Letters. – 1994. – Vol. 24. – № 3–4. – P. 271–284.
80. Stepanov, A.G., Luzgin, M.V., Romannikov, V.N., Zamaraev, K.I. NMR Observation of the Koch Reaction in Zeolite H-ZSM-5 Under Mild Conditions // Journal of the American Chemical Society. – 1995. – Vol. 117. – № 12. – P. 3615–3616.
81. Stepanov, A.G., Luzgin, M.V., Romannikov, V.N., Sidelnikov, V.N., Zamaraev, K.I. Formation of Carboxylic Acids From Alcohols and Olefins in Zeolite H-ZSM-5 under Mild Conditions via Trapping of Alkyl Carbenium Ions with Carbon Monoxide - an in Situ ^{13}C Solid State NMR Study // Journal of Catalysis. – 1996. – Vol. 164. – № 2. – P. 411–421.
82. Haw, J.F., Nicholas, J.B., Song, W., Deng, F., Wang, Z., Xu, T., Heneghan, C.S. Roles for Cyclopentenyl Cations in the Synthesis of Hydrocarbons from Methanol on Zeolite Catalyst HZSM-5 // Journal of the American Chemical Society. – 2000. – Vol. 122. – № 19. – P. 4763–4775.
83. Ipatieff, V.N., Pines, H. Conjugate Polymerization - the Influence of Temperature, Concentration and Quantity of Sulfuric Acid on Polymerization of Olefins // The Journal of Organic Chemistry. – 1936. – Vol. 01. – № 5. – P. 464–489.
84. Pines, H. Ipatieff: His Research in the United States and the Genesis of the Ipatieff Laboratory // Kinetics and Catalysis. – 1993. – Vol. 34. – № 2. – P. 380–383.
85. Schmerling, L., Ipatieff, V.N., The Mechanism of the Polymerization of Alkenes // Advances in Catalysis Academic Press, 1950. – P. 21–80.

86. Ipatieff, V.N., Pines, H. Propylene Polymerization: Under High Pressure and Temperature with and without Phosphoric Acid // *Industrial & Engineering Chemistry*. – 1936. – Vol. 28. – № 6. – P. 684–686.
87. Hernandez, E.D., Jentoft, F.C. Spectroscopic Signatures Reveal Cyclopentenyl Cation Contributions in Methanol-to-Olefins Catalysis // *ACS Catalysis*. – 2020. – Vol. 10. – № 10. – P. 5764–5782.
88. Auerbach, S.M., Jentoft, F.C., Hernandez, E.D., Manookian, B. Shape-Selective Synthesis of Alkylcyclopentenyl Cations in Zeolites and Spectroscopic Distinction of Constitutional Isomers // *ACS Catalysis*. – 2021. – Vol. 11. – № 21. – P. 12893–12914.
89. Demidov, A.V., Davydov, A.A. Spectroscopic Evidence for the Formation of Carbenium Ions on H-ZSM-5 Zeolites // *Materials Chemistry and Physics*. – 1994. – Vol. 39. – № 1. – P. 13–20.
90. Hagen, A., Roessner, F. Ethane to Aromatic Hydrocarbons: Past, Present, Future // *Catalysis Reviews - Science and Engineering*. – 2000. – Vol. 42. – № 4. – P. 403–437.
91. Nagamori, Y., Kawase, M. Converting Light Hydrocarbons Containing Olefins to Aromatics (Alpha Process) // *Microporous Mesoporous Materials*. – 1998. – Vol. 21. – P. 439–445.
92. Biscardi, J.A., Meitzner, G.D., Iglesia, E. Structure and Density of Active Zn Species in Zn/H-ZSM5 Propane Aromatization Catalysts // *Journal of Catalysis*. – 1998. – Vol. 179. – № 1. – P. 192–202.
93. Biscardi, J.A., Iglesia, E. Reaction Pathways and Rate-Determining Steps in Reactions of Alkanes on H-ZSM5 and Zn/H-ZSM5 Catalysts // *Journal of Catalysis*. – 1999. – Vol. 182. – № 1. – P. 117–128.
94. Hart, V.I., Bryant, M.B., Butler, L.G., Wu, X., Dooley, K.M. Proton-Poor, Gallium- and Indium-Loaded Zeolite Dehydrogenation Catalysts // *Catalysis Letters*. – 1998. – Vol. 53. – № 1. – P. 111–118.
95. Mole, T., Anderson, J.R., Creer, G. The Reaction of Propane over ZSM-5-H and ZSM-5-Zn Zeolite Catalysts // *Applied Catalysis*. – 1985. – Vol. 17. – № 1. – P. 141–154.
96. Halász, J., Kónya, Z., Fudala, Á., Béres, A., Kiricsi, I. Indium and Gallium Containing ZSM-5 Zeolites: Acidity and Catalytic Activity in Propane Transformation // *Catalysis Today*. – 1996. – Vol. 31. – № 3. – P. 293–304.
97. Halász, J., Nyári, W., Meretei, E., Hannus, I., Nagy, J.B., Kiricsi, I. Structural Properties and Catalytic Activity in Selective Oxidation of In-Containing ZSM-5 Catalysts // *Journal of Molecular Structure*. – 2003. – Vol. 651-653. – P. 315–322.
98. Price, G.L., Kanazirev, V., Dooley, K.M., Hart, V.I. On the Mechanism of Propane Dehydrocyclization over Cation-Containing, Proton-Poor MFI Zeolite // *Journal of Catalysis*. – 1998. – Vol. 173. – P. 17–27.

99. Baba, T., Abe, Y. Metal Cation-Acidic Proton Bifunctional Catalyst for Methane Activation: Conversion of $^{13}\text{CH}_4$ in the Presence of Ethylene over Metal Cations-Loaded H-ZSM-5 // Applied Catalysis A: General. – 2003. – Vol. 250. – № 2. – P. 265–270.
100. Baba, T. Conversion of Methane over Ag^+ -Exchanged Zeolite in the Presence of Ethene // Catalysis Surveys from Asia. – 2005. – Vol. 9. – № 3. – P. 147–154.
101. Baba, T., Abe, Y., Nomoto, K., Inazu, K., Echizen, T., Ishikawa, A., Murai, K. Catalytic Transformation of Methane over In-Loaded ZSM-5 Zeolite in the Presence of Ethene // Journal of Physical Chemistry B. – 2005. – Vol. 109. – № 9. – P. 4263–4268.
102. Baba, T., Inazu, K. Heterolytic Dissociation of C-H Bond of Methane over Ag^+ -Exchanged Zeolites and Conversion of Methane into Higher Hydrocarbons in the Presence of Ethene or Benzene // Chemistry Letters. – 2006. – Vol. 35. – № 2. – P. 142–147.
103. Inazu, K., Koyama, T., Miyaji, A., Baba, T. Propene Production from Ethene and Methane Using Silver- and Proton-Exchanged Zeolite Catalysts // Journal of the Japan Petroleum Institute. – 2008. – Vol. 51. – № 4. – P. 205–216.
104. Baba, T., Sawada, H. Conversion of Methane into Higher Hydrocarbons in the Presence of Ethylene over H-ZSM-5 Loaded with Silver Cations // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2002. – Vol. 4. – № 15. – P. 3919–3923.
105. Vanelder, P., Hadt, R.G., Smeets, P.J., Solomon, E.I., Schoonheydt, R.A., Sels, B.F. Cu-ZSM-5: A Biomimetic Inorganic Model for Methane Oxidation // Journal of Catalysis. – 2011. – Vol. 284. – № 2. – P. 157–164.
106. Alayon, E.M., Nachtegaal, M., Ranocchiari, M., van Bokhoven, J.A. Catalytic Conversion of Methane to Methanol Over Cu-mordenite // Chemical Communications. – 2012. – Vol. 48. – № 3. – P. 404–406.
107. Mahyuddin, M.H., Tanaka, T., Shiota, Y., Staykov, A., Yoshizawa, K. Methane Partial Oxidation over $[\text{Cu}_2(\mu\text{-O})]^{2+}$ and $[\text{Cu}_3(\mu\text{-O})_3]^{2+}$ Active Species in Large-Pore Zeolites // ACS Catalysis. – 2018. – Vol. 8. – № 2. – P. 1500–1509.
108. Oord, R., Schmidt, J.E., Weckhuysen, B.M. Methane-to-Methanol Conversion over Zeolite Cu-SSZ-13, and Its Comparison with the Selective Catalytic Reduction of NO_x with NH_3 // Catalysis Science & Technology. – 2018. – Vol. 8. – № 4. – P. 1028–1038.
109. Lee, I., Lee, M.-S., Tao, L., Ikuno, T., Khare, R., Jentys, A., Huthwelker, T., Borca, C.N., Kalinko, A., Gutiérrez, O.Y., Govind, N., Fulton, J.L., Hu, J.Z., Glezakou, V.-A., Rousseau, R., Sanchez-Sanchez, M., Lercher, J.A. Activity of Cu-Al-Oxo Extra-Framework Clusters for Selective Methane Oxidation on Cu-Exchanged Zeolites // JACS Au. – 2021. – Vol. 1. – № 9. – P. 1412–1421.

110. Gallego, M., Corma, A., Boronat, M. Sub-nanometer Copper Clusters as Alternative Catalysts for the Selective Oxidation of Methane to Methanol with Molecular O₂ // Journal of Physical Chemistry A. – 2022. – Vol. 126. – № 30. – P. 4941–4951.
111. Sushkevich, V.L., Palagin, D., Ranocchiari, M., van Bokhoven, J.A. Selective Anaerobic Oxidation of Methane Enables Direct Synthesis of Methanol // Science. – 2017. – Vol. 356. – № 6337. – P. 523–527.
112. Grundner, S., Markovits, M.A.C., Li, G., Tromp, M., Pidko, E.A., Hensen, E.J.M., Jentys, A., Sanchez-Sanchez, M., Lercher, J.A. Single-Site Trinuclear Copper Oxygen Clusters in Mordenite for Selective Conversion of Methane to Methanol // Nature Communications. – 2015. – Vol. 6. – P. 7546.
113. Maeno, Z., Wu, X., Yasumura, S., Toyao, T., Kanda, Y., Shimizu, K.I. In-Exchanged CHA Zeolites for Selective Dehydrogenation of Ethane: Characterization and Effect of Zeolite Framework Type // Catalysts. – 2020. – Vol. 10. – № 7. – P. 1–11.
114. Maeno, Z., Yasumura, S., Wu, X., Huang, M., Liu, C., Toyao, T., Shimizu, K.-i. Isolated Indium Hydrides in CHA Zeolites: Speciation and Catalysis for Nonoxidative Dehydrogenation of Ethane // Journal of the American Chemical Society. – 2020. – Vol. 142. – № 10. – P. 4820–4832.
115. Jovanovic, Z.R., Lange, J.-P., Ravi, M., Knorpp, A.J., Sushkevich, V.L., Newton, M.A., Palagin, D., van Bokhoven, J.A. Oxidation of Methane to Methanol Over Cu-Exchanged Zeolites: Scientia Gratia Scientiae or Paradigm Shift in Natural Gas Valorization? // Journal of Catalysis. – 2020. – Vol. 385. – P. 238–245.
116. Zhang, Q., Yu, J., Corma, A. Applications of Zeolites to C1 Chemistry: Recent Advances, Challenges, and Opportunities // Advanced Materials. – 2020. – P. 2002927.
117. Sushkevich, V.L., van Bokhoven, J.A. Revisiting Copper Reduction in Zeolites: the Impact of Autoreduction and Sample Synthesis Procedure // Chemical Communications. – 2018. – Vol. 54. – № 54. – P. 7447–7450.
118. Lange, J.-P., Sushkevich, V.L., Knorpp, A.J., van Bokhoven, J.A. Methane-to-Methanol via Chemical Looping: Economic Potential and Guidance for Future Research // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2019. – Vol. 58. – № 20. – P. 8674–8680.
119. Ravi, M., Sushkevich, V.L., Knorpp, A.J., Newton, M.A., Palagin, D., Pinar, A.B., Ranocchiari, M., van Bokhoven, J.A. Misconceptions and Challenges in Methane-to-Methanol over Transition-Metal-Exchanged Zeolites // Nature Catalysis. – 2019. – Vol. 2. – № 6. – P. 485–494.
120. Sushkevich, V.L., Smirnov, A.V., van Bokhoven, J.A. Autoreduction of Copper in Zeolites: Role of Topology, Si/Al Ratio, and Copper Loading // The Journal of Physical Chemistry C. – 2019. – Vol. 123. – № 15. – P. 9926–9934.
121. Biscardi, J.A., Iglesia, E. Structure and Function of Metal Cations in Light Alkane Reactions Catalyzed by Modified H-ZSM5 // Catalysis Today. – 1996. – Vol. 31. – № 3-4. – P. 207–231.

122. Gnepp, N.S., Doyemet, J.Y., Guisnet, M. Role of Gallium Species on the Dehydrocyclodimerization of Propane on ZSM5 Catalysts // Journal of Molecular Catalysis. – 1988. – Vol. 45. – P. 281–284.
123. Derouane, E.G., Abdul Hamid, S.B., Ivanova, I.I., Blom, N., Højlund-Nielsen, P.E. Thermodynamic and Mechanistic Studies of Initial Stages in Propane Aromatisation over Ga-modified H-ZSM-5 Catalysts // Journal of Molecular Catalysis. – 1994. – Vol. 86. – № 1-3. – P. 371–400.
124. Meriaudeau, P., Sapaly, G., Naccache, C. Framework and Non-Framework Gallium in Pentasil-Like Zeolite as Studied in the Reaction of Propane // Journal of Molecular Catalysis. – 1993. – Vol. 81. – № 2. – P. 293–300.
125. Hu, Z.-P., Han, J., Wei, Y., Liu, Z. Dynamic Evolution of Zeolite Framework and Metal-Zeolite Interface // ACS Catalysis. – 2022. – Vol. 12. – № 9. – P. 5060–5076.
126. Kitagawa, H., Sendoda, Y., Ono, Y. Transformation of Propane into Aromatic Hydrocarbons over ZSM-5 Zeolites // Journal of Catalysis. – 1986. – Vol. 101. – P. 12–18.
127. Le Van Mao, R., Dufresne, L.A., Yao, J. Long Distance Hydrogen Back-Spillover (LD-HBS) Phenomena in the Aromatization of Light Alkanes // Applied Catalysis. – 1990. – Vol. 65. – № 1. – P. 143–157.
128. Qi, G.D., Wang, Q., Xu, J., Trebosc, J., Lafon, O., Wang, C., Amoureux, J.P., Deng, F. Synergic Effect of Active Sites in Zinc-Modified ZSM-5 Zeolites as Revealed by High-Field Solid-State NMR Spectroscopy // Angewandte Chemie International Edition. – 2016. – Vol. 55. – № 51. – P. 15826–15830.
129. Le Van Mao, R., Yao, J., Sjariel, B. Aromatization of n-Butane over New LD-HBS Catalysts. Effect of the Gallium Oxide Support // Catalysis Letters. – 1990. – Vol. 6. – P. 23–32.
130. Hensen, E.J.M., Garcia-Sanchez, M., Rane, N., Magusin, P.C.M.M., Liu, P.-H., Chao, K.-J., van Santen, R.A. In situ Ga K edge XANES study of the activation of Ga/ZSM-5 prepared by chemical vapor deposition of trimethylgallium // Catal. Lett. – 2005. – Vol. 101. – № 1–2. – P. 79–85.
131. Montes, A., Gabelica, Z., Rodriguez, A., Giannetto, G. A New Way to Obtain Acid or Bifunctional Catalysts. 3. Steaming of as-Synthesized Tpa, Menh3-[Ga,Al]-ZSM-5 Zeolites Obtained from Alkali-Free Media // Applied Catalysis A: General. – 1997. – Vol. 161. – № 1-2. – P. L 1–L 4.
132. Gonzales, N.O., Chakraborty, A.K., Bell, A.T. A Density Functional Theory Study of Hydrogen Recombination and Hydrogen-Deuterium Exchange on Ga/H-ZSM-5 // Topics in Catalysis. – 1999. – Vol. 9. – P. 207–213.
133. Gnepp, N.S., Doyemet, J.Y., Seco, A.M., Ribeiro, F.R., Guisnet, M. Conversion of Light Alkanes to Aromatic Hydrocarbons. II. Role of Gallium Species in Propane Transformation on GaHZSM5 Catalysts // Applied Catalysis. – 1988. – Vol. 43. – № 1. – P. 155–166.

134. Kolyagin, Y.G., Ordomsky, V.V., Khimyak, Y.Z., Rebrov, A.I., Fajula, F., Ivanova, I.I. Initial Stages of Propane Activation over Zn/MFI Catalyst Studied by In Situ NMR and IR Spectroscopic Techniques // Journal of Catalysis. – 2006. – Vol. 238. – № 1. – P. 122–133.
135. Kolyagin, Y.G., Ivanova, I.I., Ordomsky, V.V., Gedeon, A., Pirogov, Y.A. Methane Activation over Zn-Modified MFI Zeolite: NMR Evidence for Zn-Methyl Surface Species Formation // Journal of Physical Chemistry C. – 2008. – Vol. 112. – № 50. – P. 20065–20069.
136. Ivanova, I.I., Kolyagin, Y.G., Ordomsky, V.V., Asachenko, E.V., Pasynkova, E.M., Pirogov, Y.A. Surface Species Formed During Propane Aromatization over Zn/MFI Catalyst as Determined by In Situ Spectroscopic Techniques // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2009. – Vol. 305. – № 1–2. – P. 47–53.
137. Kolyagin, Y.G., Ivanova, I.I., Pirogov, Y.A. ^1H and ^{13}C MAS NMR Studies of Light Alkanes Activation over MFI Zeolite Modified by Zn Vapour // Solid State Nuclear Magnetic Resonance. – 2009. – Vol. 35. – № 2. – P. 104–112.
138. Frash, M.V., van Santen, R.A. Activation of Ethane in Zn-exchanged Zeolites: A Theoretical Study // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2000. – Vol. 2. – № 5. – P. 1085–1089.
139. Frash, M.V., van Santen, R.A. Activation of Small Alkanes in Ga-Exchanged Zeolites: A Quantum Chemical Study of Ethane Dehydrogenation // The Journal of Physical Chemistry A. – 2000. – Vol. 104. – № 11. – P. 2468–2475.
140. Yakovlev, A.L., Shubin, A.A., Zhidomirov, G.M., van Santen, R.A. DFT Study of Oxygen-Bridged Zn^{2+} Ion Pairs in Zn/ZSM-5 Zeolites // Catalysis Letters. – 2000. – Vol. 70. – № 3–4. – P. 175–181.
141. Kazansky, V.B., Serykh, A.I., Pidko, E.A. DRIFT Study of Molecular and Dissociative Adsorption of Light Paraffins by HZSM-5 Zeolite Modified with Zinc Ions: Methane Adsorption // Journal of Catalysis. – 2004. – Vol. 225. – P. 369–373.
142. Kazansky, V.B., Subbotina, I.R., Rane, N., van Santen, R.A., Hensen, E.J.M. On Two Alternative Mechanisms of Ethane Activation over ZSM-5 Zeolite Modified by Zn^{2+} and Ga^{1+} Cations // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2005. – Vol. 7. – № 16. – P. 3088–3092.
143. Pidko, E.A., Kazansky, V.B., Hensen, E.J.M., van Santen, R.A. A Comprehensive Density Functional Theory Study of Ethane Dehydrogenation over Reduced Extra-Framework Gallium Species in ZSM-5 Zeolite // Journal of Catalysis. – 2006. – Vol. 240. – № 1. – P. 73–84.
144. Pidko, E.A., van Santen, R.A. Activation of Light Alkanes Over Zinc Species Stabilized in ZSM-5 Zeolite: A Comprehensive DFT Study // Journal of Physical Chemistry C. – 2007. – Vol. 111. – № 6. – P. 2643–2655.
145. Guisnet, M., Lukyanov, D. Aromatization of Short Chain Alkanes on Ga MFI Catalysts // Studies in Surface Science and Catalysis. – 1994. – Vol. 90. – P. 367–378.

146. Meriaudeau, P., Naccache, C. Gallium Based MFI Zeolites for the Aromatization of Propane // *Catalysis Today.* – 1996. – Vol. 31. – P. 265–273.
147. Pereira, M.S., Nascimento, M.A.C. Theoretical Study on the Dehydrogenation Reaction of Alkanes Catalyzed by Zeolites Containing Nonframework Gallium Species // *Journal of Physical Chemistry B.* – 2006. – Vol. 110. – № 7. – P. 3231–3238.
148. Liu, Y., Li, Z.H., Lu, J., Fan, K.-N. Periodic Density Functional Theory Study of Propane Dehydrogenation over Perfect Ga₂O₃(100) Surface // *Journal of Physical Chemistry C.* – 2008. – Vol. 112. – № 51. – P. 20382–20392.
149. Tabata, T., Kokitsu, M., Okada, O. Adsorption Properties of Oxygen and Methane on Ga-ZSM-5; the Origin of the Selectivity of NO_x Reduction Using Methane // *Catalysis Letters.* – 1994. – Vol. 25. – P. 393–400.
150. Broclawik, E., Himei, H., Yamadaya, M., Kubo, M., Miyamoto, A., Vetrivel, R. Density-Functional Theory Calculations of the Reaction Pathway for Methane Activation on a Gallium Site in Metal Exchanged ZSM-5 // *The Journal of Chemical Physics.* – 1995. – Vol. 103. – № 6. – P. 2102–2108.
151. Himei, H., Yamadaya, M., Kubo, M., Vetrivel, R., Broclawik, E., Miyamoto, A. Study of the Activity of Ga-ZSM-5 in the De-Nox Process by a Combination of Quantum-Chemistry, Molecular-Dynamics, and Computer-Graphics Methods // *Journal of Physical Chemistry.* – 1995. – Vol. 99. – № 33. – P. 12461–12465.
152. Ding, B., Huang, S., Wang, W. Methane Activation over Ag-Exchanged ZSM-5 Zeolites: A Theoretical Study // *Applied Surface Science.* – 2008. – Vol. 254. – № 16. – P. 4944–4948.
153. Joshi, Y.V., Thomson, K.T. The Roles of Gallium Hydride and Brønsted Acidity in Light Alkane Dehydrogenation Mechanisms Using Ga-Exchanged HZSM-5 Catalysts: A DFT Pathway Analysis // *Catalysis Today.* – 2005. – Vol. 105. – P. 106–121.
154. Luzgin, M.V., Gabrienko, A.A., Rogov, V.A., Toktarev, A.V., Parmon, V.N., Stepanov, A.G. The "Alkyl" and "Carbenium" Pathways of Methane Activation on Ga-Modified Zeolite BEA: ¹³C Solid-State NMR and GC-MS Study of Methane Aromatization in the Presence of Higher Alkane // *Journal of Physical Chemistry C.* – 2010. – Vol. 114. – № 49. – P. 21555–21561.
155. Luzgin, M.V., Rogov, V.A., Arzumanov, S.S., Toktarev, A.V., Stepanov, A.G., Parmon, V.N. Understanding Methane Aromatization on a Zn-modified High-Silica Zeolite // *Angewandte Chemie International Edition.* – 2008. – Vol. 47. – № 24. – P. 4559–4562.
156. Choudhary, V.R., Kinage, A.K., Choudhary, T.V. Low-Temperature Nonoxidative Activation of Methane over H-Galloaluminosilicate (MFI) Zeolite // *Science.* – 1997. – Vol. 275. – № 5304. – P. 1286–1288.

157. Zheng, H.T., Lou, H., Li, Y.H., Fei, J.H., Hou, Z.Y., Xu, Y., Wan, S.B., Wang, S.H., Zheng, X.M. Non-Oxidative Aromatization of Methane by Using Propane as Co-Reactant over Mo-Zn/HZSM-5 Catalyst // Chemical Journal of Chinese Universities. – 2005. – Vol. 26. – № 2. – P. 285–289.
158. Zheng, H.T., Zhu, H.L., Lou, H., Hou, Z.Y., Fei, J.H., Li, Y.H., Xiao, H.C., Yang, Y.H., Zheng, X.M. Activation of Methane Using Propane as Co-Reactant over Cu-Zn/HZSM-5 Catalyst // Chinese Journal of Catalysis. – 2005. – Vol. 26. – № 1. – P. 49–54.
159. Zheng, L., Xuan, D., Guo, J., Lou, H., Zheng, X. Non-Oxidative Aromatization of $\text{CH}_4\text{--C}_3\text{H}_8$ over La-Promoted Zn/HZSM-5 Catalysts // Journal of Natural Gas Chemistry. – 2006. – Vol. 15. – P. 52–57.
160. Woertink, J.S., Smeets, P.J., Groothaert, M.H., Vance, M.A., Sels, B.F., Schoonheydt, R.A., Solomon, E.I. A $[\text{Cu}_2\text{O}]^{2+}$ Core in Cu-ZSM-5, the Active Site in the Oxidation of Methane to Methanol // Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America. – 2009. – Vol. 106. – № 45. – P. 18908–18913.
161. Kulkarni, A.R., Zhao, Z.-J., Siahrostami, S., Nørskov, J.K., Studt, F. Monocopper Active Site for Partial Methane Oxidation in Cu-Exchanged 8MR Zeolites // ACS Catalysis. – 2016. – Vol. 6. – № 10. – P. 6531–6536.
162. Kulkarni, A.R., Zhao, Z.J., Siahrostami, S., Norskov, J.K., Studt, F. Cation-Exchanged Zeolites for the Selective Oxidation of Methane to Methanol // Catalysis Science & Technology. – 2018. – Vol. 8. – № 1. – P. 114–123.
163. Zhao, Z.-J., Kulkarni, A., Vilella, L., Nørskov, J.K., Studt, F. Theoretical Insights into the Selective Oxidation of Methane to Methanol in Copper-Exchanged Mordenite // ACS Catalysis. – 2016. – Vol. 6. – № 6. – P. 3760–3766.
164. Li, G., Vassilev, P., Sanchez-Sanchez, M., Lercher, J.A., Hensen, E.J.M., Pidko, E.A. Stability and Reactivity of Copper Oxo-Clusters in ZSM-5 Zeolite for Selective Methane Oxidation to Methanol // Journal of Catalysis. – 2016. – Vol. 338. – P. 305–312.
165. Sushkevich, V.L., Verel, R., Bokhoven, J.A. Pathways of Methane Transformation over Copper-Exchanged Mordenite as Revealed by *in situ* NMR and IR Spectroscopy // Angewandte Chemie International Edition. – 2020. – Vol. 132. – P. 920–928.
166. O'Connor, C.T., Kojima, M. Alkene Oligomerization // Catalysis Today. – 1990. – Vol. 6. – № 3. – P. 329–349.
167. Hagen, A., Roessner, F., Reschetilowski, W. Conversion of Ethane on Modified ZSM-5 zeolites: A Study of Aromatization as a Function of Reaction Media // Chemical Engineering & Technology: Industrial Chemistry-Plant Equipment-Process Engineering-Biotechnology. – 1995. – Vol. 18. – № 6. – P. 414–419.

168. Coqueblin, H., Richard, A., Uzio, D., Pinard, L., Pouilloux, Y., Epron, F. Effect of the Metal Promoter on the Performances of H-ZSM5 in Ethylene Aromatization // *Catalysis Today*. – 2017. – Vol. 289. – P. 62–69.
169. Uslamin, E.A., Saito, H., Kosinov, N., Pidko, E., Sekine, Y., Hensen, E.J.M. Aromatization of Ethylene Over Zeolite-Based Catalysts // *Catalysis Science & Technology*. – 2020. – Vol. 10. – № 9. – P. 2774–2785.
170. Hsieh, M.-F., Zhou, Y., Thirumalai, H., Grabow, L.C., Rimer, J.D. Silver-Promoted Dehydroaromatization of Ethylene Over ZSM-5 Catalysts // *ChemCatChem*. – 2017. – Vol. 9. – № 9. – P. 1675–1682.
171. Arishtirova, K., Dimitrov, C., Dyrek, K., Hallmeier, K.H., Popova, Z., Witkowski, S. Influences of Copper on Physico-Chemical and Catalytic Properties of ZSM-5 Zeolites in the Reaction of Ethene Aromatization // *Applied Catalysis A: General*. – 1992. – Vol. 81. – № 1. – P. 15–26.
172. Kanazirev, V.I., Price, G.L. Propane Conversion on Cu-MFI Zeolites // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 1995. – Vol. 96. – № 2. – P. 145–154.
173. Horiguchi, K., Itadani, A., Uematsu, K., Toda, K., Sato, M. IR Spectroscopic Detection of the Propene Species Formed via the Interaction of Copper-Ion-Exchanged MFI-Type Zeolite with Propane at 573 K // *Vibrational Spectroscopy*. – 2020. – Vol. 106. – P. 103016.
174. Hayes, N.W., Joyner, R.W., Shapiro, E.S. Infrared Spectroscopy Studies of the Mechanism of the Selective Reduction of NO_x over Cu-ZSM-5 Catalysts // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 1996. – Vol. 8. – № 3. – P. 343–363.
175. Reitz, J.B., Solomon, E.I. Propylene Oxidation on Copper Oxide Surfaces: Electronic and Geometric Contributions to Reactivity and Selectivity // *Journal of the American Chemical Society*. – 1998. – Vol. 120. – № 44. – P. 11467–11478.
176. Su, W., Wang, S., Ying, P., Feng, Z., Li, C. A Molecular Insight Into Propylene Epoxidation on Cu/SiO₂ Catalysts Using O₂ As Oxidant // *Journal of Catalysis*. – 2009. – Vol. 268. – № 1. – P. 165–174.
177. Carter, J.L., Yates, D.J.C., Lucchesi, P.J., Elliott, J.J., Kevorkian, V. The Adsorption of Ethylene on a Series of Near-Faujasite Zeolites Studied by Infrared Spectroscopy and Calorimetry // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1966. – Vol. 70. – № 4. – P. 1126–1136.
178. Benaliouche, F., Boucheffa, Y., Thibault-Starzyk, F. In Situ FTIR Studies of Propene Adsorption over Ag- and Cu-Exchanged Y Zeolites // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2012. – Vol. 147. – № 1. – P. 10–16.
179. Datka, J., Kukulska-Zajac, E. IR Studies of the Activation of CC Bond in Alkenes by Cu⁺ Ions in Zeolites // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2004. – Vol. 108. – № 46. – P. 17760–17766.
180. Kukulska-Zajac, E., Datka, J. The IR Studies of the Interaction of Organic Molecules with Ag⁺ Ions in Zeolites // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2008. – Vol. 109. – № 1. – P. 49–57.

181. Gautam, S., Tripathi, A.K., Kamble, V.S., Mitra, S., Mukhopadhyay, R. Diffusion of Propylene Adsorbed in Na-Y and Na-ZSM5 Zeolites: Neutron Scattering and FTIR Studies // *Pramana*. – 2008. – Vol. 71. – № 5. – P. 1153–1157.
182. Pietrzyk, P., Dujardin, C., Góra-Marek, K., Granger, P., Sojka, Z. Spectroscopic IR, EPR, and Operando DRIFT Insights into Surface Reaction Pathways of Selective Reduction of NO by Propene over the Co-BEA Zeolite // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2012. – Vol. 14. – № 7. – P. 2203–2215.
183. Brogaard, R.Y., Olsbye, U. Ethene Oligomerization in Ni-Containing Zeolites: Theoretical Discrimination of Reaction Mechanisms // *ACS Catalysis*. – 2016. – Vol. 6. – № 2. – P. 1205–1214.
184. Pidko, E.A., Hensen, E.J.M., van Santen, R.A. Anionic Oligomerization of Ethylene over Ga/ZSM-5 Zeolite: A Theoretical Study // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2008. – Vol. 112. – № 49. – P. 19604–19611.
185. Olivier-Bourbigou, H., Breuil, P.A.R., Magna, L., Michel, T., Espada Pastor, M.F., Delcroix, D. Nickel Catalyzed Olefin Oligomerization and Dimerization // *Chemical Reviews*. – 2020. – Vol. 120. – № 15. – P. 7919–7983.
186. Koninckx, E., Mendes, P.S.F., Thybaut, J.W., Broadbelt, L.J. Ethylene Oligomerization on Nickel Catalysts on a Solid Acid Support: From New Mechanistic Insights to Tunable Bifunctionality // *Applied Catalysis A: General*. – 2021. – Vol. 624. – P. 118296.
187. Cossee, P. Ziegler-Natta Catalysis I. Mechanism of Polymerization of α -Olefins with Ziegler-Natta Catalysts // *Journal of Catalysis*. – 1964. – Vol. 3. – № 1. – P. 80–88.
188. Petit, J., Magna, L., Mézailles, N. Alkene Oligomerization via Metallacycles: Recent Advances and Mechanistic Insights // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2022. – Vol. 450. – P. 214227.
189. Lashchinskaya, Z.N., Gabrienko, A.A., Stepanov, A.G. Mechanisms of Light Alkene Oligomerization on Metal-Modified Zeolites // *ACS Catalysis*. – 2024. – Vol. 14. – № 7. – P. 4984–4998.
190. Ono, Y., Kitagawa, H., Sendoda, Y. Transformation of But-1-ene into Aromatic Hydrocarbons over ZSM-5 Zeolites // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*. – 1987. – Vol. 83. – № 9. – P. 2913–2923.
191. Shibata, M., Kitagawa, H., Sendoda, Y., Ono, Y., Transformation of Propene into Aromatic Hydrocarbons over ZSM-5 Zeolites // *Studies in Surface Science and Catalysis* – Amsterdam: Elsevier, 1986. – P. 717–724.
192. Benn, R., Grondéy, H., Lehmkuhl, H., Nehl, H., Angermund, K., Kruger, C. High-Resolution CP-MAS ^{13}C -NMR Spectra of Allylzinc Compounds – Structural Similarities and Differences in the Solid State and Solution // *Angewandte Chemie International Edition*. – 1987. – Vol. 26. – P. 1279–1280.
193. Gabrienko, A.A., Stepanov, A.G. Structure of Allylic Intermediate on Zinc Oxide, π - or σ -? // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2012. – Vol. 116. – № 20. – P. 11096–11099.

194. Choudhary, V.R., Panjala, D., Banerjee, S. Aromatization of Propene and n-Butene over H-Galloaluminosilicate (ZSM-5 type) Zeolite // Applied Catalysis A: General. – 2002. – Vol. 231. – № 1. – P. 243–251.
195. Gabrienko, A.A., Stepanov, A.G. Propene Disproportionation on ZnO // Chemical Physics Letters. – 2012. – Vol. 552. – P. 88–91.
196. Gabrienko, A.A., Arzumanov, S.S., Toktarev, A.V., Stepanov, A.G. Solid-State NMR Characterization of the Structure of Intermediates Formed from Olefins on Metal Oxides (Al_2O_3 and Ga_2O_3) // Journal of Physical Chemistry C. – 2012. – Vol. 116. – № 40. – P. 21430–21438.
197. Gabrienko, A.A., Stepanov, A.G. Solid-State NMR Monitoring of a Double Bond Isomerization in Propene on ZnO // Chemical Physics Letters. – 2014. – Vol. 607. – P. 21–24.
198. Lashchinskaya, Z.N., Gabrienko, A.A., Prosvirin, I.P., Toktarev, A.V., Stepanov, A.G. Effect of Silver Cations on Propene Aromatization on H-ZSM-5 Zeolite Investigated by ^{13}C MAS NMR and FTIR Spectroscopy // ACS Catalysis. – 2023. – Vol. 13. – № 15. – P. 10248–10260.
199. Gabrienko, A.A., Arzumanov, S.S., Moroz, I.B., Toktarev, A.V., Wang, W., Stepanov, A.G. Methane Activation and Transformation on Ag/H-ZSM-5 Zeolite Studied with Solid-State NMR // Journal of Physical Chemistry C. – 2013. – Vol. 117. – № 15. – P. 7690–7702.
200. Lashchinskaya, Z.N., Gabrienko, A.A., Toktarev, A.V., Stepanov, A.G. ^{13}C MAS NMR Mechanistic Study of Propene Transformation on Silver-Modified ZSM-5 Zeolite in the Presence of Molecular Oxygen // Applied Magnetic Resonance. – 2024. – Vol. 55. – № 10. – P. 1263–1274.
201. Gabrienko, A.A., Arzumanov, S.S., Moroz, I.B., Prosvirin, I.P., Toktarev, A.V., Wang, W., Stepanov, A.G. Methane Activation on In-Modified ZSM-5: The State of Indium in the Zeolite and Pathways of Methane Transformation to Surface Species // Journal of Physical Chemistry C. – 2014. – Vol. 118. – № 15. – P. 8034–8043.
202. Gabrienko, A.A., Arzumanov, S.S., Toktarev, A.V., Prosvirin, I.P., Freude, D., Haase, J., Stepanov, A.G. Propane Transformation on In-Modified Zeolite BEA // The Journal of Physical Chemistry C. – 2022. – Vol. 126. – № 38. – P. 16204–16214.
203. Gabrienko, A.A., Arzumanov, S.S., Lashchinskaya, Z.N., Toktarev, A.V., Prosvirin, I.P., Stepanov, A.G. n-Butane Transformation on In-Modified ZSM-5 Zeolite: A Case Study by ^{13}C MAS NMR and FTIR Spectroscopy // The Journal of Physical Chemistry C. – 2023. – Vol. 127. – № 35. – P. 17377–17388.
204. Lashchinskaya, Z.N., Gabrienko, A.A., Arzumanov, S.S., Toktarev, A.V., Prosvirin, I.P., Stepanov, A.G. Isobutane Activation and Transformation on In-Modified ZSM-5 Zeolites: Insights from Solid-State NMR, FTIR Spectroscopy, and DFT Calculations // The Journal of Physical Chemistry C. – 2024. – Vol. 128. – № 39. – P. 16532–16550.

205. Gabrienko, A.A., Danilova, I.G., Arzumanov, S.S., Pirutko, L.V., Freude, D., Stepanov, A.G. Direct Measurement of Zeolite Brønsted Acidity by FTIR Spectroscopy: Solid-State ^1H MAS NMR Approach for Reliable Determination of the Integrated Molar Absorption Coefficients // The Journal of Physical Chemistry C. – 2018. – Vol. 122. – № 44. – P. 25386–25395.
206. Gabrienko, A.A., Danilova, I.G., Arzumanov, S.S., Freude, D., Stepanov, A.G. Does the Zn^{2+} Species Introduced into H-ZSM-5 Zeolite Affect the Strength of Brønsted Acid Sites? // ChemCatChem. – 2020. – Vol. 12. – № 2. – P. 478–487.
207. Gabrienko, A.A., Arzumanov, S.S., Luzgin, M.V., Stepanov, A.G., Parmon, V.N. Methane Activation on Zn^{2+} -Exchanged ZSM-5 Zeolites. The Effect of Molecular Oxygen Addition // Journal of Physical Chemistry C. – 2015. – Vol. 119. – № 44. – P. 24910–24918.
208. Gabrienko, A.A., Arzumanov, S.S., Lashchinskaya, Z.N., Toktarev, A.V., Freude, D., Haase, J., Stepanov, A.G. n-Butane Transformation on Zn/H-BEA. The Effect of Different Zn Species (Zn^{2+} and ZnO) on the Reaction Performance // Journal of Catalysis. – 2020. – Vol. 391. – P. 69–79.
209. Gabrienko, A.A., Arzumanov, S.S., Toktarev, A.V., Freude, D., Haase, J., Stepanov, A.G. Propylene Transformation on Zn-Modified Zeolite: Is There Any Difference in the Effect of Zn^{2+} Cations or ZnO Species on the Reaction Occurrence? // The Journal of Physical Chemistry C. – 2019. – Vol. 123. – № 45. – P. 27573–27583.
210. Arzumanov, S.S., Gabrienko, A.A., Toktarev, A.V., Lashchinskaya, Z.N., Freude, D., Haase, J., Stepanov, A.G. Propane Transformation on Zn-Modified Zeolite. Effect of the Nature of Zn Species on Alkane Aromatization and Hydrogenolysis // The Journal of Physical Chemistry C. – 2019. – Vol. 123. – № 50. – P. 30473–30485.
211. Gabrienko, A.A., Arzumanov, S.S., Toktarev, A.V., Danilova, I.G., Prosvirin, I.P., Kriventsov, V.V., Zaikovskii, V.I., Freude, D., Stepanov, A.G. Different Efficiency of Zn^{2+} and ZnO Species for Methane Activation on Zn-Modified Zeolite // ACS Catalysis. – 2017. – Vol. 7. – № 3. – P. 1818–1830.
212. Gabrienko, A.A., Lashchinskaya, Z.N., Arzumanov, S.S., Toktarev, A.V., Freude, D., Haase, J., Stepanov, A.G. ^1H MAS NMR In Situ Reaction Monitoring Reveals the Particular Effects of Zn^{2+} and ZnO Species on the Kinetics of Isobutane Transformation on Zn-Modified Zeolites // The Journal of Physical Chemistry C. – 2021. – Vol. 125. – № 39. – P. 21471–21480.
213. Gabrienko, A.A., Lashchinskaya, Z.N., Arzumanov, S.S., Toktarev, A.V., Freude, D., Haase, J., Stepanov, A.G. Isobutene Transformation to Aromatics on Zn-Modified Zeolite: Particular Effects of Zn^{2+} and ZnO Species on the Reaction Occurrence Revealed with Solid-State NMR and FTIR Spectroscopy // The Journal of Physical Chemistry C. – 2021. – Vol. 125. – № 28. – P. 15343–15353.
214. Lashchinskaya, Z.N., Gabrienko, A.A., Arzumanov, S.S., Kolganov, A.A., Toktarev, A.V., Freude, D., Haase, J., Stepanov, A.G. Which Species, Zn^{2+} Cations or ZnO Clusters, Are More Efficient

- for Olefin Aromatization? ^{13}C Solid-State NMR Investigation of n-But-1-ene Transformation on Zn-Modified Zeolite // ACS Catalysis. – 2020. – Vol. 10. – № 23. – P. 14224–14233.
215. Gabrienko, A.A., Lashchinskaya, Z.N., Arzumanov, S.S., Toktarev, A.V., Freude, D., Haase, J., Stepanov, A.G. Isobutane Transformation to Aromatics on Zn-Modified Zeolites: Intermediates and the Effect of Zn^{2+} and ZnO Species on the Reaction Occurrence Revealed by ^{13}C MAS NMR // ChemPhysChem. – 2022. – Vol. 23. – № 1. – P. e202100587.
216. Lashchinskaya, Z.N., Gabrienko, A.A., Kolganov, A.A., Pidko, E.A., Stepanov, A.G. Selective Dimerization of Ethene to 2-Butene on Zn^{2+} -Modified ZSM-5 Zeolite // Journal of Physical Chemistry C. – 2022. – Vol. 126. – № 15. – P. 6570–6577.
217. Kolganov, A.A., Gabrienko, A.A., Stepanov, A.G. The DFT Approach to Predict ^{13}C NMR Chemical Shifts of Hydrocarbon Species Adsorbed on Zn-Modified Zeolites // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2022. – Vol. 24. – № 36. – P. 22241–22249.
218. Kolganov, A.A., Gabrienko, A.A., Chernyshov, I.Y., Stepanov, A.G., Pidko, E.A. Property-Activity Relations of Multifunctional Reactive Ensembles in Cation-Exchanged Zeolites: A Case Study of Methane Activation on Zn^{2+} -Modified Zeolite BEA // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2022. – Vol. 24. – P. 6492–6504.
219. Kolganov, A.A., Gabrienko, A.A., Stepanov, A.G. Reaction of Methane with Benzene and CO on Cu-Modified ZSM-5 Zeolite Investigated by ^{13}C MAS NMR Spectroscopy // Chemical Physics Letters. – 2023. – Vol. 810. – P. 140188.
220. Lashchinskaya, Z.N., Gabrienko, A.A., Stepanov, A.G. Propene Transformation on Cu-Modified ZSM-5 Zeolite: Aromatization and Oxidation // Microporous and Mesoporous Materials. – 2023. – Vol. 350. – P. 112448.
221. Gabrienko, A.A., Kolganov, A.A., Yashnik, S.A., Kriventsov, V.V., Stepanov, A.G. Methane to Methanol Transformation on $\text{Cu}^{2+}/\text{H-ZSM-5}$ Zeolite. Characterization of Copper State and Mechanism of the Reaction // Chemistry - A European Journal. – 2025. – Vol. 31. – № 10. – P. e202403167.
222. Gabrienko, A.A., Kvasova, E.S., Kolokolov, D.I., Gorbunov, D.E., Nizovtsev, A.S., Lashchinskaya, Z.N., Stepanov, A.G. Understanding Alkene Interaction with Metal-Modified Zeolites: Thermodynamics and Mechanism of Bonding in the π -Complex // Inorganic Chemistry. – 2024. – Vol. 63. – № 11. – P. 5083–5097.
223. Stepanov, A.G., Arzumanov, S.S., Gabrienko, A.A. Unraveling the Mechanism of Methane Activation on Zn-Modified Zeolites by Solid-State NMR // Chemistry: Methods. – 2021. – Vol. 1. – № 5. – P. 224–230.
224. Breck, D.W. Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry, and Use. – New York: Wiley, 1974. – 771 p.

225. Wright, P.A., Pearce, G.M., Structural Chemistry of Zeolites // *Zeolites and Catalysis* 2010. – P. 171–207.
226. van Bokhoven, J.A., Danilina, N., Aluminum in Zeolites: Where is it and What is its Structure? // *Zeolites and Catalysis: Synthesis, Reactions and Applications* – Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010. – P. 283–300.
227. Haw, J.F. Zeolite Acid Strength and Reaction Mechanisms in Catalysis // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2002. – Vol. 4. – № 22. – P. 5431–5441.
228. Corma, A. State of the Art and Future Challenges of Zeolites as Catalysts // *Journal of Catalysis*. – 2003. – Vol. 216. – № 1–2. – P. 298–312.
229. Baerlocher, C., McCusker, L.B., Hanson, R.M. [Электронный ресурс] – URL: <http://www.iza-structure.org/databases/>.
230. Smit, B., Maesen, T.L.M. Towards a Molecular Understanding of Shape Selectivity // *Nature*. – 2008. – Vol. 451. – № 7179. – P. 671–678.
231. Csicsery, S.M. Shape-Selective Catalysis in Zeolites // *Zeolites*. – 1984. – Vol. 4. – № 3. – P. 202–213.
232. Weitkamp, J., Ernst, S., Puppe, L., Shape-Selective Catalysis in Zeolites // *Catalysis and Zeolites: Fundamentals and Applications* – Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1999. – P. 327–376.
233. Kokotailo, G.T., Lawton, S.L., Olson, D.H., Meier, W.M. Structure of Synthetic Zeolite ZSM-5 // *Nature*. – 1978. – Vol. 272. – P. 437–438.
234. Olson, D.H., Kokotailo, G.T., Lawton, S.L., Meier, W.M. Crystal Structure and Structure-Related Properties of ZSM-5 // *Journal of Physical Chemistry*. – 1981. – Vol. 85. – № 15. – P. 2238–2243.
235. Engelhardt, G., Michel, D. High-Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites. – Chichester: John Wiley & Sons, 1987. – 150 p.
236. Higgins, J.B., LaPierre, R.B., Schlenker, J.L., Rohrman, A.C., Wood, J.D., Kerr, G.T., Rohrbaugh, W.J. The Framework Topology of Zeolite Beta // *Zeolites*. – 1988. – Vol. 8. – № 6. – P. 446–452.
237. Treacy, M.M.J., Newsam, J.M. Two New Three-Dimensional Twelve-Ring Zeolite Frameworks of Which Zeolite Beta Is a Disordered Intergrowth // *Nature*. – 1988. – Vol. 332. – № 6161. – P. 249–251.
238. Toktarev, A.V., Echevskii, G.V. The Influence of Nature of the Anion in Tetraalkylammonium Salts on the Crystallization of Zeolite Beta // *Petroleum Chemistry*. – 2009. – Vol. 49. – № 1. – P. 30–35.
239. Dooley, K.M., Changaa, C., Price, G.L. Effects of Pretreatments on State of Gallium and Aromatization Activity of Gallium/ZSM-5 Catalysts // *Applied Catalysis A: General*. – 1992. – Vol. 84. – № 1. – P. 17–30.

240. Berndt, H., Lietz, G., Lücke, B., Völter, J. Zinc Promoted H-ZSM-5 Catalysts for Conversion of Propane to Aromatics. I. Acidity and Activity // Applied Catalysis A: General. – 1996. – Vol. 146. – № 2. – P. 351–363.
241. Almutairi, S.M.T., Mezari, B., Magusin, P.C.M.M., Pidko, E.A., Hensen, E.J.M. Structure and Reactivity of Zn-Modified ZSM-5 Zeolites: The Importance of Clustered Cationic Zn Complexes // ACS Catalysis. – 2012. – Vol. 2. – № 1. – P. 71–83.
242. Solt, H., Lónyi, F., Mihályi, R.M., Valyon, J., Gutierrez, L.B., Miro, E.E. A Mechanistic Study of the Solid-State Reactions of H-Mordenite with Indium(0) and Indium(III) Oxide // The Journal of Physical Chemistry C. – 2008. – Vol. 112. – № 49. – P. 19423–19430.
243. Mihályi, R.M., Schay, Z., Szegedi, A. Preparation of In/H-ZSM-5 for DeNO_x Reactions by Solid-State Ion Exchange // Catalysis Today. – 2009. – Vol. 143. – № 3-4. – P. 253–260.
244. Heemsoth, J., Tegeler, E., Roessner, F., Hagen, A. Generation of Active Sites for Ethane Aromatization in ZSM-5 Zeolites by a Solid-State Reaction of Zinc Metal with Bronsted Acid Sites of the Zeolite // Microporous and Mesoporous Materials. – 2001. – Vol. 46. – № 2-3. – P. 185–190.
245. Garcia-Sanchez, M., Magusin, P.C.M.M., Hensen, E.J.M., Thune, P.C., Rozanska, X., van Santen, R.A. Characterization of Ga/HZSM-5 and Ga/HMOR Synthesized by Chemical Vapor Deposition of Trimethylgallium // Journal of Catalysis. – 2003. – Vol. 219. – P. 352–361.
246. Price, G.L., Kanazirev, V. Ga₂O₃/HZSM-5 Propane Aromatization Catalysts: Formation of Active Centers via Solid-State Reaction // Journal of Catalysis. – 1990. – Vol. 126. – № 1. – P. 267–278.
247. Beyer, H.K., Pal-Borbely, G., Keindl, M. Incorporation of Cations into Zeolites by a New Reaction between Brønsted Acid Zeolites and Metals // Microporous Mesoporous Materials. – 1999. – Vol. 31. – P. 333–341.
248. Seidel, A., Boddenberg, B. Introducing Zinc Cations into Zeolite Y via the Reduction of HY with Zinc Metal Vapour // Chemical Physics Letters. – 1996. – Vol. 249. – № 1-2. – P. 117–122.
249. Berndt, H., Lietz, G., Völter, J. Zinc Promoted H-ZSM-5 Catalysts for Conversion of Propane to Aromatics II. Nature of the Active Sites and Their Activation // Applied Catalysis A: General. – 1996. – Vol. 146. – № 2. – P. 365–379.
250. Yashnik, S.A., Ismagilov, Z.R., Anufrienko, V.F. Catalytic Properties and Electronic Structure of Copper Ions in Cu-ZSM-5 // Catalysis Today. – 2005. – Vol. 110. – № 3–4. – P. 310–322.
251. Yashnik, S.A., Salnikov, A.V., Vasenin, N.T., Anufrienko, V.F., Ismagilov, Z.R. Regulation of the Copper-Oxide Cluster Structure and DeNO_x Activity of Cu-ZSM-5 Catalysts by Variation of OH/Cu²⁺ // Catalysis Today. – 2012. – Vol. 197. – № 1. – P. 214–227.
252. Yashnik, S., Ismagilov, Z. Cu-Substituted ZSM-5 Catalyst: Controlling of DeNO_x Reactivity via Ion-Exchange Mode with Copper–Ammonia Solution // Applied Catalysis B: Environmental. – 2015. – Vol. 170–171. – P. 241–254.

253. Gabrienko, A.A., Kolganov, A.A., Arzumanov, S.S., Yashnik, S.A., Kriventsov, V.V., Freude, D., Stepanov, A.G. Effect of Copper State in Cu/H-ZSM-5 on Methane Activation by Brønsted Acid Sites, Studied by ^1H MAS NMR In Situ Monitoring the H/D Hydrogen Exchange of the Alkane with Brønsted Acid Sites // The Journal of Physical Chemistry C. – 2021. – Vol. 125. – № 3. – P. 2182–2193.
254. Kolganov, A.A., Gabrienko, A.A., Yashnik, S.A., Pidko, E.A., Stepanov, A.G. Nature of the Surface Intermediates Formed from Methane on Cu-ZSM-5 Zeolite: A Combined Solid-State Nuclear Magnetic Resonance and Density Functional Theory Study // The Journal of Physical Chemistry C. – 2020. – Vol. 124. – № 11. – P. 6242–6252.
255. Turnes Palomino, G., Fisicaro, P., Bordiga, S., Zecchina, A., Giamello, E., Lamberti, C. Oxidation States of Copper Ions in ZSM-5 Zeolites. A Multitechnique Investigation // The Journal of Physical Chemistry B. – 2000. – Vol. 104. – № 17. – P. 4064–4073.
256. Kuroda, Y., Yoshikawa, Y., Konno, S.-i., Hamano, H., Maeda, H., Kumashiro, R., Nagao, M. Specific Feature of Copper Ion-Exchanged Mordenite for Dinitrogen Adsorption at Room Temperature // The Journal of Physical Chemistry. – 1995. – Vol. 99. – № 26. – P. 10621–10628.
257. Markovits, M.A.C., Jentys, A., Tromp, M., Sanchez-Sanchez, M., Lercher, J.A. Effect of Location and Distribution of Al Sites in ZSM-5 on the Formation of Cu-oxo Clusters Active for Direct Conversion of Methane to Methanol // Topics in Catalysis. – 2016. – Vol. 59. – № 17. – P. 1554–1563.
258. Lever, A.B.P. Inorganic Electronic Spectroscopy. – Amsterdam: Elsevier, 1984. – 2015 p.
259. Krivoruchko, O.P., Larina, T.V., Shutilov, R.A., Gavrilov, V.Y., Yashnik, S.A., Sazonov, V.A., Molina, I.Y., Ismagilov, Z.R. Effect of the Electronic State and Copper Localization in ZSM-5 Pores on Performance in NO Selective Catalytic Reduction by Propane // Applied Catalysis B: Environmental. – 2011. – Vol. 103. – № 1. – P. 1–10.
260. Giordanino, F., Vennestrøm, P.N.R., Lundgaard, L.F., Stappen, F.N., Mossin, S., Beato, P., Bordiga, S., Lamberti, C. Characterization of Cu-Exchanged SSZ-13: a Comparative FTIR, UV-Vis, and EPR Study with Cu-ZSM-5 and Cu- β with Similar Si/Al and Cu/Al Ratios // Dalton Transactions. – 2013. – Vol. 42. – № 35. – P. 12741–12761.
261. Groothaert, M.H., Pierloot, K., Delabie, A., Schoonheydt, R.A. Identification of Cu(II) Coordination Structures in Cu-ZSM-5, Based on a DFT/Ab Initio Assignment of the EPR Spectra // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2003. – Vol. 5. – № 10. – P. 2135–2144.
262. Sass, C.E., Kevan, L. Electron Spin Echo Modulation and Electron Spin Resonance Studies of Cupric Ions in H-ZSM-5, Na-ZSM-5, K-ZSM-5, and Ca-ZSM-5 Zeolites: Analysis of Carbon-13 Electron Spin Echo Modulation // The Journal of Physical Chemistry. – 1988. – Vol. 92. – № 18. – P. 5192–5196.

263. Carl, P.J., Larsen, S.C. EPR Study of Copper-Exchanged Zeolites: Effects of Correlated g- and A-Strain, Si/Al Ratio, and Parent Zeolite // The Journal of Physical Chemistry B. – 2000. – Vol. 104. – № 28. – P. 6568–6575.
264. Groothaert, M.H., van Bokhoven, J.A., Battiston, A.A., Weckhuysen, B.M., Schoonheydt, R.A. Bis(μ -oxo)dicopper in Cu-ZSM-5 and Its Role in the Decomposition of NO: A Combined In Situ XAFS, UV–Vis–Near-IR, and Kinetic Study // Journal of the American Chemical Society. – 2003. – Vol. 125. – № 25. – P. 7629–7640.
265. Ene, A.B., Bauer, M., Archipov, T., Roduner, E. Adsorption of Oxygen on Copper in Cu/HZSM5 Zeolites // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2010. – Vol. 12. – № 24. – P. 6520–6531.
266. Gabrienko, A.A., Yashnik, S.A., Kolganov, A.A., Sheveleva, A.M., Arzumanov, S.S., Fedin, M.V., Tuna, F., Stepanov, A.G. Methane Activation on H-ZSM-5 Zeolite with Low Copper Loading. The Nature of Active Sites and Intermediates Identified with the Combination of Spectroscopic Methods // Inorganic Chemistry. – 2020. – Vol. 59. – № 3. – P. 2037–2050.
267. Matyshak, V.A., Il'ichev, A.N., Ukharsky, A.A., Korchak, V.N. Intermediates in the Reaction of NO_x Reduction with Propane over Cu/ZSM-5 Catalysts (by ESR, TPD, and IR-Spectroscopy In Situ) // Journal of Catalysis. – 1997. – Vol. 171. – № 1. – P. 245–254.
268. Larsen, S.C., Aylor, A., Bell, A.T., Reimer, J.A. Electron Paramagnetic Resonance Studies of Copper Ion-Exchanged ZSM-5 // The Journal of Physical Chemistry. – 1994. – Vol. 98. – № 44. – P. 11533–11540.
269. Kucherov, A.V., Karge, H.G., Schlögl, R. Quantitative ESR Study of the CuH-ZSM-5 System: Influence of Preparation and Pretreatment Techniques on the Valence State of Copper // Microporous and Mesoporous Materials. – 1998. – Vol. 25. – № 1. – P. 7–14.
270. Lo Jacono, M., Fierro, G., Dragone, R., Feng, X., d'Itr, J., Hall, W.K. Zeolite Chemistry of CuZSM-5 Revisited // The Journal of Physical Chemistry B. – 1997. – Vol. 101. – № 11. – P. 1979–1984.
271. Godiksen, A., Stappen, F.N., Vennestrøm, P.N.R., Giordanino, F., Rasmussen, S.B., Lundsgaard, L.F., Mossin, S. Coordination Environment of Copper Sites in Cu-CHA Zeolite Investigated by Electron Paramagnetic Resonance // The Journal of Physical Chemistry C. – 2014. – Vol. 118. – № 40. – P. 23126–23138.
272. Kazansky, V., Serykh, A. A New Charge Alternating Model of Localization of Bivalent Cations in High Silica Zeolites with Distantly Placed Aluminum Atoms in the Framework // Microporous and Mesoporous Materials. – 2004. – Vol. 70. – № 1–3. – P. 151–154.
273. Zagorac, D., Müller, H., Ruehl, S., Zagorac, J., Rehme, S. ICSD Collection Codes: 65119, 67849, 67848, 82029 for ZnO reference [Электронный ресурс] – URL: <https://icsd.products.fiz-karlsruhe.de/>.

274. Xu, J., Zheng, A.M., Wang, X.M., Qi, G.D., Su, J.H., Du, J.F., Gan, Z.H., Wu, J.F., Wang, W., Deng, F. Room Temperature Activation of Methane over Zn Modified H-ZSM-5 Zeolites: Insight from Solid-State NMR and Theoretical Calculations // Chemical Science. – 2012. – Vol. 3. – № 10. – P. 2932–2940.
275. Readman, J.E., Gameson, I., Hriljac, J.A., Edwards, P.P., Anderson, P.A. Synthesis and Structure of Zinc Oxide Clusters Encapsulated in Zeolite LTA // Chemical Communications. – 2000 – № 7. – P. 595–596.
276. Khouchaf, L., Tuilier, M.H., Wark, M., Soulard, M., Kessler, H. Structural Investigation of Zinc Oxide Clustering in Zeolite A and Sodalite // Microporous Mesoporous Materials. – 1998. – Vol. 20. – № 1-3. – P. 27–37.
277. Tamiyakul, S., Ubolcharoen, W., Tungasmita, D.N., Jongpatiwut, S. Conversion of Glycerol to Aromatic Hydrocarbons over Zn-promoted HZSM-5 Catalysts // Catalysis Today. – 2015. – Vol. 256. – P. 325–335.
278. Gong, T., Qin, L.J., Lu, J., Feng, H. ZnO Modified ZSM-5 and Y Zeolites Fabricated by Atomic Layer Deposition for Propane Conversion // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2016. – Vol. 18. – № 1. – P. 601–614.
279. Moudler, J., Stickle, W., Sobol, P., Bomben, K. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy. – Eden Prairie, Minnesota, United States of America: Perkin-Elmer Corporation, 1992. – 261 p.
280. Zhidomirov, G.M., Shubin, A.A., Kazansky, V.B., van Santen, R.A. Spectroscopic Identification of Adsorption Properties of Zn^{2+} Ions at Cationic Positions of High-Silica Zeolites with Distant Placing of Aluminium Ions // Theoretical Chemistry Accounts. – 2005. – Vol. 114. – № 1-3. – P. 90–96.
281. Zhidomirov, G.M., Shubin, A.A., Kazansky, V.B., van Santen, R.A. Possible Molecular Structure of Promoted Lewis Acidity Sites in ZnZSM-5 // International Journal of Quantum Chemistry. – 2004. – Vol. 100. – № 4. – P. 489–494.
282. Miao, S., Wang, Y., Ma, D., Zhu, Q., Zhou, S., Su, L., Tan, D., Bao, X. Effect of Ag^+ Cations on Nonoxidative Activation of Methane to C_2 -Hydrocarbons // Journal of Physical Chemistry B. – 2004. – Vol. 108. – № 46. – P. 17866–17871.
283. Bordiga, S., Turnes Palomino, G., Arduino, D., Lamberti, C., Zecchina, A., Otero Area, C. Well Defined Carbonyl Complexes in Ag^+ - and Cu^+ -Exchanged ZSM-5 Zeolite: A Comparison with Homogeneous Counterparts // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 1999. – Vol. 146. – № 1–2. – P. 97–106.
284. Yoshida, H., Hamajima, T., Kato, Y., Shibata, J., Satsuma, A., Hattori, T. Active Ag Species in MFI Zeolite for Direct Methane Conversion in the Light and Dark // Research on Chemical Intermediates. – 2003. – Vol. 29. – № 7–9. – P. 897–910.

285. Kuroda, Y., Onishi, H., Mori, T., Yoshikawa, Y., Kumashiro, R., Nagao, M., Kobayashi, H. Characteristics of Silver Ions Exchanged in ZSM-5-Type Zeolite, Aluminosilicate, and SiO₂ Samples: In Comparison with the Properties of Copper Ions Exchanged in These Materials // The Journal of Physical Chemistry B. – 2002. – Vol. 106. – № 35. – P. 8976–8987.
286. Kuroda, Y., Mori, T., Sugiyama, H., Uozumi, Y., Ikeda, K., Itadani, A., Nagao, M. On the Possibility of AgZSM-5 Zeolite Being a Partial Oxidation Catalyst for Methane // Journal of Colloid and Interface Science. – 2009. – Vol. 333. – № 1. – P. 294–299.
287. Šilhan, M., Nachtigallová, D., Nachtigall, P. Characterization of Ag⁺ Sites in ZSM-5: A Combined Quantum Mechanics/Interatomic Potential Function Study // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2001. – Vol. 3. – № 21. – P. 4791–4795.
288. Yumura, T., Oda, A., Torigoe, H., Itadani, A., Kuroda, Y., Wakasugi, T., Kobayashi, H. Combined Experimental and Computational Approaches To Elucidate the Structures of Silver Clusters Inside the ZSM-5 Cavity // The Journal of Physical Chemistry C. – 2014. – Vol. 118. – № 41. – P. 23874–23887.
289. Baba, T., Sawada, H., Takahashi, T., Abe, M. Chemisorption Study of Hydrogen and Methane by ¹H MAS NMR and Conversion of Methane in the Presence of Ethylene on Ag-Y Zeolite // Applied Catalysis A: General. – 2002. – Vol. 231. – P. 55–63.
290. Baba, T., Tohjo, Y., Takahashi, T., Sawada, H., Ono, Y. Properties of Chemisorbed Hydrogen Species on Ag-A Zeolite Partially Reduced With Hydrogen as Studied by ¹H MAS NMR // Catalysis Today. – 2001. – Vol. 66. – № 1. – P. 81–89.
291. Baba, T., Komatsu, N., Takahashi, T., Sugisawa, H., Ono, Y., Chemisorption of Hydrogen on Ag-Y Studied by H-1 MAS NMR // Porous Materials in Environmentally Friendly Processes – Amsterdam: Elsevier Science B. V., 1999. – P. 269–276.
292. Baba, T., Komatsu, N., Sawada, H., Yamaguchi, Y., Takahashi, T., Sugisawa, H., Ono, Y. ¹H Magic Angle Spinning NMR Evidence for Dissociative Adsorption of Hydrogen on Ag⁺-exchanged A-and Y-zeolites // Langmuir. – 1999. – Vol. 15. – № 23. – P. 7894–7896.
293. Kaushik, V.K. XPS Core Level Spectra and Auger Parameters for Some Silver Compounds // Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. – 1991. – Vol. 56. – № 3. – P. 273–277.
294. Bera, S., Gangopadhyay, P., Nair, K.G.M., Panigrahi, B.K., Narasimhan, S.V. Electron Spectroscopic Analysis of Silver Nanoparticles in a Soda-Glass Matrix // Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. – 2006. – Vol. 152. – № 1. – P. 91–95.
295. Aspromonte, S.G., Mizrahi, M.D., Schneeberger, F.A., López, J.M.R., Boix, A.V. Study of the Nature and Location of Silver in Ag-Exchanged Mordenite Catalysts. Characterization by Spectroscopic Techniques // The Journal of Physical Chemistry C. – 2013. – Vol. 117. – № 48. – P. 25433–25442.
296. Ferraria, A.M., Carapeto, A.P., Botelho do Rego, A.M. X-Ray Photoelectron Spectroscopy: Silver Salts Revisited // Vacuum. – 2012. – Vol. 86. – № 12. – P. 1988–1991.

297. Tian, H., Liao, J., Zha, F., Guo, X., Tang, X., Chang, Y., Ma, X. Catalytic Performance of In/HZSM-5 for Coupling Propane with CO₂ to Propylene // ChemistrySelect. – 2020. – Vol. 5. – № 12. – P. 3626–3637.
298. Beyer, H.K., Mihályi, R.M., Minchev, C., Neinska, Y., Kanazirev, V. Study of the Reductive Solid-State Ion Exchange of Indium into NH₄NaY Zeolite // Microporous Materials. – 1996. – Vol. 7. – № 6. – P. 333–341.
299. Mihályi, R.M., Beyer, H.K., Mavrodinova, V., Minchev, C., Neinska, Y. Study of the Reductive Solid-State Ion Exchange of Indium into an NH₄-Beta Zeolite // Microporous and Mesoporous Materials. – 1998. – Vol. 24. – № 4–6. – P. 143–151.
300. Neinska, Y., Mihályi, R.M., Mavrodinova, V., Minchev, C., Beyer, H.K. Incorporation of Cationic Indium Species into Zeolite Beta by Template-Induced Reductive Solid-State Ion Exchange // Physical Chemistry Chemical Physics. – 1999. – Vol. 1. – № 24. – P. 5761–5765.
301. Mihályi, R.M., Beyer, H.K. Direct Evidence for the Incorporation of Univalent Indium into High-Silica Zeolite, H-ZSM-5, by Thermal Auto-Reductive Solid-State Ion Exchange // Chemical Communications. – 2001 – № 21. – P. 2242–2243.
302. Ogura, M., Aratani, N., Kikuchi, E. Formation of Active Sites for Reduction of NO₂ with Methane by Solid State Exchange of In₂O₃ into H-Zeolites // Studies in Surface Science and Catalysis. – 1997. – Vol. 105. – P. 1593–1600.
303. Sowade, T., Schmidt, C., Schütze, F.-W., Berndt, H., Grünert, W. Relations between Structure and Catalytic Activity of Ce-In-ZSM-5 Catalysts for the Selective Reduction of NO by Methane I. The In-ZSM-5 System // Journal of Catalysis. – 2003. – Vol. 214. – P. 100–112.
304. Freeland, B.H., Habeeb, J.J., Tuck, D.G. Coordination Compounds of Indium. Part XXXIII. X-Ray Photoelectron Spectroscopy of Neutral and Anionic Indium Halide Species // Canadian Journal of Chemistry. – 1997. – Vol. 55. – P. 1527–1532.
305. Stepanov, A.G., Arzumanov, S.S., Gabrienko, A.A., Parmon, V.N., Ivanova, I.I., Freude, D. Significant Influence of Zn on Activation of the C–H Bonds of Small Alkanes by Bronsted Acid Sites of Zeolite // ChemPhysChem. – 2008. – Vol. 9. – № 17. – P. 2559–2563.
306. Stepanov, A.G., Arzumanov, S.S., Gabrienko, A.A., Toktarev, A.V., Parmon, V.N., Freude, D. Zn-Promoted Hydrogen Exchange for Methane and Ethane on Zn/H-BEA Zeolite. In situ ¹H MAS NMR Kinetic Study // Journal of Catalysis. – 2008. – Vol. 253. – № 1. – P. 11–21.
307. Gabrienko, A.A., Arzumanov, S.S., Toktarev, A.V., Freude, D., Haase, J., Stepanov, A.G. Hydrogen H/D Exchange and Activation of C₁ – n-C₄ Alkanes on Ga-Modified Zeolite BEA Studied with ¹H Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance In Situ // Journal of Physical Chemistry C. – 2011. – Vol. 115. – № 28. – P. 13877–13886.

308. Arzumanov, S.S., Moroz, I.B., Freude, D., Haase, J., Stepanov, A.G. Methane Activation on In-Modified ZSM-5 Zeolite. H/D Hydrogen Exchange of the Alkane with Bronsted Acid Sites // Journal of Physical Chemistry C. – 2014. – Vol. 118. – № 26. – P. 14427–14432.
309. Yi, X., Ko, H.-H., Deng, F., Liu, S.-B., Zheng, A. Solid-State ^{31}P NMR Mapping of Active Centers and Relevant Spatial Correlations in Solid Acid Catalysts // Nature Protocols. – 2020. – Vol. 15. – № 10. – P. 3527–3555.
310. Zheng, A., Liu, S.-B., Deng, F. ^{31}P NMR Chemical Shifts of Phosphorus Probes as Reliable and Practical Acidity Scales for Solid and Liquid Catalysts // Chemical Reviews. – 2017. – Vol. 117. – № 19. – P. 12475–12531.
311. Zasukhin, D.S., Kostyukov, I.A., Kasyanov, I.A., Kolyagin, Y.G., Ivanova, I.I. ^{31}P NMR Spectroscopy of Adsorbed Probe Molecules as a Tool for the Determination of the Acidity of Molecular Sieve Catalysts (A Review) // Petroleum Chemistry. – 2021. – Vol. 61. – № 8. – P. 875–894.
312. Kao, H.M., Grey, C.P. Characterization of the Lewis Acid Sites in Zeolite HY With the Probe Molecule Trimethylphosphine, and ^{31}P - ^{27}Al Double Resonance NMR // Chemical Physics Letters. – 1996. – Vol. 259. – № 3-4. – P. 459–464.
313. Bendada, A., Derose, E.F., Fripiat, J.J. Motions of Trimethylphosphine On the Surface of Acid Catalysts // The Journal of Chemical Physics. – 1994. – Vol. 98. – № 14. – P. 3838–3842.
314. Zhao, B., Pan, H., Lunsford, J.H. Characterization of $[(\text{CH}_3)_3\text{P}-\text{H}]^+$ Complexes in Normal H-Y, Dealuminated H-Y, and H-ZSM-5 Zeolites Using ^{31}P Solid-State NMR Spectroscopy // Langmuir. – 1999. – Vol. 15. – № 8. – P. 2761–2765.
315. Kao, H.-M., Yu, C.-Y., Yeh, M.-C. Detection of the Inhomogeneity of Brønsted Acidity in H-mordenite and H- β zeolites: a Comparative NMR Study Using Trimethylphosphine and Trimethylphosphine Oxide as ^{31}P NMR Probes // Microporous and Mesoporous Materials. – 2002. – Vol. 53. – № 1. – P. 1–12.
316. Chu, Y., Yu, Z., Zheng, A., Fang, H., Zhang, H., Huang, S.-J., Liu, S.-B., Deng, F. Acidic Strengths of Brønsted and Lewis Acid Sites in Solid Acids Scaled by ^{31}P NMR Chemical Shifts of Adsorbed Trimethylphosphine // The Journal of Physical Chemistry C. – 2011. – Vol. 115. – № 15. – P. 7660–7667.
317. Zheng, A., Huang, S.-J., Chen, W.-H., Wu, P.-H., Zhang, H., Lee, H.-K., de Ménorval, L.-C., Deng, F., Liu, S.-B. ^{31}P Chemical Shift of Adsorbed Trialkylphosphine Oxides for Acidity Characterization of Solid Acids Catalysts // The Journal of Physical Chemistry A. – 2008. – Vol. 112. – № 32. – P. 7349–7356.
318. Zheng, A., Zhang, H., Lu, X., Liu, S.-B., Deng, F. Theoretical Predictions of ^{31}P NMR Chemical Shift Threshold of Trimethylphosphine Oxide Absorbed on Solid Acid Catalysts // The Journal of Physical Chemistry B. – 2008. – Vol. 112. – № 15. – P. 4496–4505.

319. Freude, D. Enhanced Resolution in the ^1H NMR Spectra of Zeolite H-ZSM-5 by Heteronuclear Dipolar-Dephasing Spin-Echo MAS // *Chemical Physics Letters.* – 1995. – Vol. 235. – № 1. – P. 69–75.
320. Hunger, M., Ernst, S., Steuernagel, S., Weitkamp, J. High-Field ^1H MAS NMR Investigations of Acidic and Non-Acidic Hydroxyl Groups in Zeolites H-Beta, H-ZSM-5, H-ZSM-58 and H-MCM-22 // *Microporous Materials.* – 1996. – Vol. 6. – № 5. – P. 349–353.
321. Hunger, M. In situ NMR Spectroscopy in Heterogeneous Catalysis // *Catalysis Today.* – 2004. – Vol. 97. – № 1. – P. 3–12.
322. Coster, D.J., Bendada, A., Chen, F.R., Fripiat, J.J. Relationship Between the Scaling of the Acid Strength of Lewis Sites by EPR and NMR Probes // *Journal of Catalysis.* – 1993. – Vol. 140. – № 2. – P. 497–509.
323. Hu, W., Luo, Q., Su, Y., Chen, L., Yue, Y., Ye, C., Deng, F. Acid Sites in Mesoporous Al-SBA-15 Materials as Revealed by Solid-State NMR Spectroscopy // *Microporous Mesoporous Materials.* – 2006. – Vol. 92. – P. 22–30.
324. Wang, W., Xu, J., Deng, F. Recent Advances in Solid-State NMR of Zeolite Catalysts // *National Science Review.* – 2022. – Vol. 9. – № 9. – P. 1–23.
325. Zhao, X., Xu, J., Deng, F. Solid-State NMR for Metal-Containing Zeolites: From Active Sites to Reaction Mechanism // *Frontiers of Chemical Science and Engineering.* – 2020. – Vol. 14. – № 2. – P. 159–187.
326. Wang, C., Xu, J., Deng, F. Mechanism of Methanol-to-Hydrocarbon Reaction over Zeolites: A Solid-State NMR Perspective // *ChemCatChem.* – 2020. – Vol. 12. – № 4. – P. 965–980.
327. Xu, J., Wang, Q., Deng, F. Metal Active Sites and Their Catalytic Functions in Zeolites: Insights from Solid-State NMR Spectroscopy // *Accounts of Chemical Research.* – 2019. – Vol. 52. – № 8. – P. 2179–2189.
328. Li, S., Deng, F. Recent Advances of Solid-State NMR Studies on Zeolites // *Annual Reports on NMR Spectroscopy.* – 2013. – Vol. 78. – P. 1–54.
329. Ivanova, I.I., Andriako, E.P. In Situ MAS NMR at the Service of Catalysis by Zeolites: From the Unraveling Catalytic Mechanisms Towards the Elucidation of the Mechanisms of Synthesis and Rational Design of Zeolite Catalysts // *Microporous and Mesoporous Materials.* – 2023. – Vol. 358. – P. 112363.
330. Ivanova, I.I., Kolyagin, Y.G. Impact of In Situ MAS NMR Techniques to the Understanding of the Mechanisms of Zeolite Catalyzed Reactions // *Chemical Society Reviews.* – 2010. – Vol. 39. – № 12. – P. 5018–5050.
331. Stepanov, A.G., Basics of Solid-State NMR for Application in Zeolite Science: Material and Reaction Characterization // *Zeolites and Zeolite-like Materials* – Amsterdam: Elsevier B. V., 2016. – P. 137–188.

332. Stepanov, A.G. Results of NMR Spectroscopic Studies of Hydrocarbon Conversions on Solid Acid Catalysts in the Last 25 Years // *Kinetics and Catalysis*. – 2010. – Vol. 51. – № 6. – P. 854–872.
333. Murray, D.K., Chang, J.W., Haw, J.F. Conversion of Methyl Halides to Hydrocarbons on Basic Zeolites. A Discovery by In Situ NMR // *Journal of the American Chemical Society*. – 1993. – Vol. 115. – № 11. – P. 4732–4741.
334. Luzgin, M.V., Rogov, V.A., Arzumanov, S.S., Toktarev, A.V., Stepanov, A.G., Parmon, V.N. Methane Aromatization on Zn-Modified Zeolite in the Presence of a Co-Reactant Higher Alkane: How Does It Occur? // *Catalysis Today*. – 2009. – Vol. 144. – № 3–4. – P. 265–272.
335. Anderson, M.W., Klinowski, J. Direct Observation of Shape Selectivity in Zeolite ZSM-5 by Magic-Angle-Spinning NMR // *Nature*. – 1989. – Vol. 339. – № 6221. – P. 200–203.
336. Stepanov, A.G., Arzumanov, S.S., Parmon, V.N., Kolyagin, Y.G., Ivanova, I.I., Freude, D. Regioselective H/D Exchange of Propane on Zn/H-MFI Zeolite // *Catalysis Letters*. – 2007. – Vol. 114. – № 1–2. – P. 85–90.
337. Gabrienko, A.A., Arzumanov, S.S., Toktarev, A.V., Danilova, I.G., Freude, D., Stepanov, A.G. H/D Exchange of Molecular Hydrogen with Brønsted Acid Sites of Zn- and Ga-Modified Zeolite BEA // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2010. – Vol. 12. – № 19. – P. 5149–5155.
338. Hunger, M., Horvath, T. A New MAS NMR Probe For in Situ Investigations of Hydrocarbon Conversion On Solid Catalysts Under Continuous-Flow Conditions // *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. – 1995 – № 14. – P. 1423–1424.
339. MacNamara, E., Raftery, D. A High-Resolution Solid-State NMR Probe for In-Situ Studies of Heterogeneous Catalysis Under Flowing Conditions // *Journal of Catalysis*. – 1998. – Vol. 175. – № 1. – P. 135–137.
340. Banares, M.A. Operando Methology: Combination of In Situ Spectroscopy and Simultaneuos Activity Measurements Under Catalytic Reaction Conditions // *Catalysis Today*. – 2005. – Vol. 100. – P. 71–77.
341. Gabrienko, A.A., Arzumanov, S.S., Freude, D., Stepanov, A.G. Propane Aromatization on Zn-Modified Zeolite BEA Studied by Solid-State NMR in Situ // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2010. – Vol. 114. – № 29. – P. 12681–12688.
342. Arzumanov, S.S., Gabrienko, A.A., Freude, D., Stepanov, A.G. In situ High Temperature MAS NMR Study of the Mechanisms of Catalysis. Ethane Aromatization on Zn-Modified Zeolite BEA // *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*. – 2009. – Vol. 35. – № 2. – P. 113–119.
343. Gabrienko, A.A., Danilova, I.G., Arzumanov, S.S., Toktarev, A.V., Freude, D., Stepanov, A.G. Strong Acidity of Silanol Groups of Zeolite Beta: Evidence from the Studies by IR Spectroscopy of Adsorbed CO and ^1H MAS NMR // *Microporous Mesoporous Materials*. – 2010. – Vol. 131. – № 1–3. – P. 210–216.

344. Wang, Y., Xin, S., Chu, Y., Xu, J., Qi, G., Wang, Q., Xia, Q., Deng, F. Influence of Trimethylphosphine Oxide Loading on the Measurement of Zeolite Acidity by Solid-State NMR Spectroscopy // *The Journal of Physical Chemistry C.* – 2021. – Vol. 125. – № 17. – P. 9497–9506.
345. Huang, S.J., Yang, C.Y., Zheng, A.M., Feng, N.D., Yu, N.Y., Wu, P.H., Chang, Y.C., Lin, Y.C., Deng, F., Liu, S.B. New Insights into Keggin-Type 12-Tungstophosphoric Acid from P-31 MAS NMR Analysis of Absorbed Trimethylphosphine Oxide and DFT Calculations // *Chemistry An Asian Journal.* – 2011. – Vol. 6. – № 1. – P. 137–148.
346. Pfeifer, H., Freude, D., Hunger, M. Nuclear Magnetic Resonance Studies on the Acidity of Zeolites and Related Catalysts // *Zeolites.* – 1985. – Vol. 5. – P. 247–286.
347. Li, S., Zheng, A., Su, Y., Zhang, H., Chen, L., Yang, Y., Ye, C., Deng, F. Brønsted/Lewis Acid Synergy in Dealuminated HY Zeolite: A Combined Solid-State NMR and Theoretical Calculation Study // *Journal of the American Chemical Society.* – 2007. – Vol. 129. – P. 11161–11171.
348. Hunger, M. Multinuclear Solid-State NMR Studies of Acidic and Non-Acidic Hydroxyl Protons in Zeolites // *Solid State Nuclear Magnetic Resonance.* – 1996. – Vol. 6. – № 1. – P. 1–29.
349. Haw, J.F., Nicholas, J.B., Xu, T., Beck, L.W., Ferguson, D.B. Physical Organic Chemistry of Solid Acids – Lessons from In Situ NMR and Theoretical Chemistry // *Accounts of Chemical Research.* – 1996. – Vol. 29. – № 6. – P. 259–267.
350. Karra, M.D., Sutovich, K.J., Mueller, K.T. NMR Characterization of Brønsted Acid Sites in Faujasitic Zeolites with Use of Perdeuterated Trimethylphosphine Oxide // *Journal of the American Chemical Society.* – 2002. – Vol. 124. – P. 902–903.
351. Kao, H.M., Liu, H.M., Jiang, J.C., Lin, S.H., Grey, C.P. Determining the Structure of Trimethylphosphine Bound to the Brønsted Acid Site in Zeolite HY: Double-Resonance NMR and Ab Initio Studies // *Journal of Physical Chemistry B.* – 2000. – Vol. 104. – P. 4923–4933.
352. Sushkevich, V.L., Kots, P.A., Kolyagin, Y.G., Yakimov, A.V., Marikutsa, A.V., Ivanova, I.I. Origin of Water-Induced Brønsted Acid Sites in Sn-BEA Zeolites // *Journal of Physical Chemistry C.* – 2019. – Vol. 123. – № 9. – P. 5540–5548.
353. Kolyagin, Y.G., Yakimov, A.V., Tolborg, S., Vennestrom, P.N.R., Ivanova, I.I. Direct Observation of Tin in Different T-Sites of Sn-BEA by One- and Two-Dimensional Sn-119 MAS NMR Spectroscopy // *Journal of Physical Chemistry Letters.* – 2018. – Vol. 9. – № 13. – P. 3738–3743.
354. Kolyagin, Y.G., Yakimov, A.V., Tolborg, S., Vennestrom, P.N.R., Ivanova, I.I. Application of Sn-119 CPMG MAS NMR for Fast Characterization of Sn Sites in Zeolites with Natural Sn-119 Isotope Abundance // *Journal of Physical Chemistry Letters.* – 2016. – Vol. 7. – № 7. – P. 1249–1253.
355. Sushkevich, V.L., Vimont, A., Travert, A., Ivanova, I.I. Spectroscopic Evidence for Open and Closed Lewis Acid Sites in ZrBEA Zeolites // *Journal of Physical Chemistry C.* – 2015. – Vol. 119. – № 31. – P. 17633–17639.

356. Avramovska, M., Freude, D., Haase, J., Toktarev, A.V., Arzumanov, S.S., Gabrienko, A.A., Stepanov, A.G. Quantitative ^{67}Zn , ^{27}Al and ^1H MAS NMR Spectroscopy for the Characterization of Zn Species in ZSM-5 Catalysts // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2023. – Vol. 25. – № 41. – P. 28043–28051.
357. Zhao, X., Xu, J., Chu, Y., Qi, G., Wang, Q., Gao, W., Li, S., Feng, N., Deng, F. Multiple Methane Activation Pathways on Ga-modified ZSM-5 Zeolites Revealed by Solid-State NMR Spectroscopy // ChemCatChem. – 2020. – Vol. 12. – № 15. – P. 3880–3889.
358. Zhao, X., Chu, Y., Qi, G., Wang, Q., Gao, W., Wang, X., Li, S., Xu, J., Deng, F. Probing the Active Sites for Methane Activation on Ga/ZSM-5 Zeolites with Solid-State NMR Spectroscopy // Chemical Communications. – 2020. – Vol. 56. – № 80. – P. 12029–12032.
359. Ivanova, I.I., Kolyagin, Y.G., Kasyanov, I.A., Yakimov, A.V., Bok, T.O., Zarubin, D.N. Time-Resolved in Situ MAS NMR Monitoring of the Nucleation and Growth of Zeolite BEA Catalysts under Hydrothermal Conditions // Angewandte Chemie International Edition. – 2017. – Vol. 56. – № 48. – P. 15344–15347.
360. Bloch, F., Hansen, W.W., Packard, M. Nuclear Induction // Physical Review. – 1946. – Vol. 69. – P. 127–127.
361. Purcell, E.M., Torrey, H.C., Pound, R.V. Resonance Adsorption by Nuclear Magnetic Moments in a Solid // Physical Review. – 1946. – Vol. 69. – P. 37–38.
362. Proctor, W.G., Yu, F.C. The Dependence of a Nuclear Magnetic Resonance Frequency upon Chemical Compound // Physical Review. – 1950. – Vol. 77. – P. 717–717.
363. Lindström, G. An Experimental Investigation of the Nuclear Magnetic Moments of D₂ and H₁ // Physical Review. – 1950. – Vol. 78. – P. 817–818.
364. Thomas, H.A. The Diamagnetic Corrections for Protons in Water and Mineral Oil // Physical Review. – 1950. – Vol. 80. – P. 901–902.
365. Arnold, J.T., Dharmatti, S.S., Packard, M.E. Chemical Effects on Nuclear Induction Signals from Organic Compounds // Journal of Chemical Physics. – 1951. – Vol. 19. – P. 507–507.
366. Duer, M.J. Solid-State NMR Spectroscopy. Principles and Applications. – Osney Mead, Oxford: Blackwell Science Ltd, 2002. – 563 p.
367. Andrew, E.R. Magic Angle Spinning in Solid State N.M.R. Spectroscopy // Philosophical Transactions of the Royal Society A. – 1981. – Vol. 299. – P. 505–520.
368. Andrew, E.R., Bradbury, A., Eades, R.G. Removal of Dipolar Broadening of Nuclear Magnetic Resonance Spectra of Solids by Specimen Rotation // Nature. – 1959. – Vol. 183. – P. 1802–1803.
369. Andrew, E.R., Bradbury, A., Eades, R.G. Nuclear Magnetic Resonance Spectra from a Crystal Rotated at High Speed // Nature. – 1958. – Vol. 182. – № 4650. – P. 1659.

370. Lowe, I.J. Free Induction Decays of Rotating Solids // Physical Review Letters. – 1959. – Vol. 2. – № 7. – P. 285–287.
371. Thomas, J.M., Klinowski, J., The Study of Aluminosilicates and Related Catalysts by High-Resolution Solid State NMR Spectroscopy // Advances in Catalysis – Orlando: Academic Press, Inc., 1985. – P. 199–375.
372. Engelhardt, G., Solid-State NMR Spectroscopy Applied to Zeolites // Studies in Surface Science and Catalysis Elsevier Science B.V., 2001. – P. 387–418.
373. Pines, A., Gibby, M.G., Waugh, J.S. Proton-Enhanced Nuclear Induction Spectroscopy. ^{13}C Chemical Shielding Anisotropy in Some Organic Solids // Chemical Physics Letters. – 1972. – Vol. 15. – № 3. – P. 373–376.
374. Pines, A., Gibby, M.G., Waugh, J.S. Proton-Enhanced NMR of Dilute Spins in Solids // Journal of Chemical Physics. – 1973. – Vol. 59. – № 2. – P. 569–590.
375. Maricq, M.M., Waugh, J.S. NMR in Rotating Solids // Journal of Chemical Physics. – 1979. – Vol. 70. – № 7. – P. 3300–3316.
376. Demco, D.E., Tegenfeldt, J., Waugh, J.S. Dynamics of Cross-Relaxation in Nuclear Magnetic Double Resonance // Physical Review B. – 1975. – Vol. 11. – № 11. – P. 4133–4151.
377. Fyfe, C.A. Solid State NMR for Chemists. – Guelph, Ontario, Canada: C.F.C. Press, 1983. – 593 p.
378. Harris, R.K. Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. A Physico-Chemical View. – London: Pitman, 1983. – 250 p.
379. Freude, D., Hunger, M., Pfeifer, H. Study of Brønsted Acidity of Zeolites Using High-Resolution Proton Magnetic-Resonance with Magic-Angle Spinning // Chemical Physics Letters. – 1982. – Vol. 91. – № 4. – P. 307–310.
380. Zamaraev, K.I., Mastikhin, V.M. New Possibilities of NMR-Spectroscopy in Studies of Adsorption and Catalysis // Colloids and Surfaces. – 1984. – Vol. 12. – № 3-4. – P. 401–427.
381. Carpenter, T.A., Klinowski, J., Tennakoon, D.T.B., Smith, C.J., Edwards, D.C. Sealed Capsules for Convenient Acquisition of Variable Temperature Controlled-Atmosphere Magic-Angle-Spinning NMR Spectra of Solids // Journal of Magnetic Resonance. – 1986. – Vol. 68. – P. 561–563.
382. Beck, L.W., White, J.L., Haw, J.F. Reliable Method for Sealing Glass Ampuls for MAS-NMR Experiments on Air-Sensitive Samples // Journal of Magnetic Resonance. – 1992. – Vol. 99. – № 1. – P. 182–183.
383. Arzumanov, S.S., Gabrienko, A.A., Toktarev, A.V., Freude, D., Haase, J., Stepanov, A.G. H/D Exchange of n-Butane on In-Modified Zeolite BEA Investigated by ^1H Magic-Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance In Situ // The Journal of Physical Chemistry C. – 2023. – Vol. 127. – № 43. – P. 21122–21131.

384. Arzumanov, S.S., Gabrienko, A.A., Freude, D., Haase, J., Stepanov, A.G. Tuning the Mechanism of H/D Exchange for Isobutane on H-BEA by Loading Zn Species in Zeolite // Chemistry - A European Journal. – 2023. – Vol. 29. – № 5. – P. e202202962.
385. Arzumanov, S.S., Gabrienko, A.A., Toktarev, A.V., Freude, D., Haase, J., Stepanov, A.G. H/D Exchange of Propane on Indium-Modified Zeolite BEA Investigated by ^1H MAS NMR In Situ // The Journal of Physical Chemistry C. – 2022. – Vol. 126. – № 46. – P. 19766–19775.
386. Arzumanov, S.S., Gabrienko, A.A., Toktarev, A.V., Freude, D., Haase, J., Stepanov, A.G. Mechanism of H/D Hydrogen Exchange of n-Butane with Brønsted Acid Sites on Zn-Modified Zeolite: The Effect of Different Zn Species (Zn^{2+} and ZnO) on the Activation of Alkane C–H Bonds // The Journal of Physical Chemistry C. – 2020. – Vol. 124. – № 37. – P. 20270–20279.
387. Arzumanov, S.S., Gabrienko, A.A., Toktarev, A.V., Freude, D., Haase, J., Stepanov, A.G. Propane Activation on Zn-modified Zeolite. The Effect of the Nature of Zn-species on the Mechanism of H/D Hydrogen Exchange of the Alkane with Brønsted Acid Sites // Journal of Catalysis. – 2019. – Vol. 378. – P. 341–352.
388. Arzumanov, S.S., Gabrienko, A.A., Freude, D., Stepanov, A.G. Competitive Pathways of Methane Activation on Zn^{2+} -Modified ZSM-5 Zeolite: H/D Hydrogen Exchange with Brønsted Acid Sites versus Dissociative Adsorption to Form Zn-Methyl Species // Catalysis Science & Technology. – 2016. – Vol. 6. – P. 6381–6388.
389. Stepanov, A.G., Arzumanov, S.S., Luzgin, M.V., Ernst, H., Freude, D. In Situ Monitoring of n-Butene Conversion on H-Ferrierite by ^1H , ^2H , and ^{13}C MAS NMR: Kinetics of a Double-Bond-Shift Reaction, Hydrogen Exchange, and the ^{13}C -label Scrambling // Journal of Catalysis. – 2005. – Vol. 229. – № 1. – P. 243–251.
390. Starokon, E.V., Parfenov, M.V., Arzumanov, S.S., Pirutko, L.V., Stepanov, A.G., Panov, G.I. Oxidation of Methane to Methanol on the Surface of FeZSM-5 Zeolite // Journal of Catalysis. – 2013. – Vol. 300. – P. 47–54.
391. Luzgin, M.V., Toktarev, A.V., Parmon, V.N., Stepanov, A.G. Coaromatization of Methane with Propane on Mo-Containing Zeolite H-BEA: A Solid-State NMR and GC-MS Study // Journal of Physical Chemistry C. – 2013. – Vol. 117. – № 44. – P. 22867–22873.
392. Gabrienko, A.A., Arzumanov, S.S., Toktarev, A.V., Stepanov, A.G. Metal-alkyl Species are Formed on Interaction of Small Alkanes with Gallium Oxide: Evidence from Solid-State NMR // Chemical Physics Letters. – 2010. – Vol. 496. – № 1–3. – P. 148–151.
393. Luzgin, M.V., Stepanov, A.G., Arzumanov, S.S., Rogov, V.A., Parmon, V.N., Wang, W., Hunger, M., Freude, D. Mechanism Studies of the Conversion of ^{13}C -Labeled n-Butane on Zeolite H-ZSM-5 by Using ^{13}C Magic Angle Spinning NMR Spectroscopy and GC-MS Analysis // Chemistry - A European Journal. – 2006. – Vol. 12. – № 2. – P. 457–465.

394. Stepanov, A.G., Luzgin, M.V., Arzumanov, S.S., Wang, W., Hunger, M., Freude, D. n-Butane Conversion on Sulfated Zirconia: In Situ ^{13}C MAS NMR Monitoring of the Kinetics of the ^{13}C -Label Scrambling and Isomerization // Catalysis Letters. – 2005. – Vol. 101. – № 3-4. – P. 181–185.
395. Luzgin, M.V., Arzumanov, S.S., Shmachkova, V.P., Kotsarenko, N.S., Rogov, V.A., Stepanov, A.G. n-Butane Conversion on Sulfated Zirconia: the Mechanism of Isomerization and ^{13}C -label Scrambling as Studied by In Situ ^{13}C MAS NMR and Ex Situ GC-MS // Journal of Catalysis. – 2003. – Vol. 220. – № 1. – P. 233–239.
396. Luzgin, M.V., Arzumanov, S.S., Shmachkova, V.P., Kotsarenko, N.S., Rogov, V.A., Stepanov, A.G. The Mechanism of n-Butane Isomerization on Sulfated Zirconia as Studied by In Situ ^{13}C MAS NMR and Ex Situ GC-MS Analysis // Journal of Catalysis. – 2003. – Vol. 220. – № 1. – P. 233–239.
397. Stepanov, A.G., Luzgin, M.V., Sidelnikov, V.N. Olefin as an Intermediate in n-Butane Isomerization on Sulfated Zirconia. An In Situ ^{13}C MAS NMR Study of n-Octene-1 Conversion // Catalysis Letters. – 2002. – Vol. 78. – № 1-4. – P. 153–156.
398. Luzgin, M.V., Stepanov, A.G., Shmachkova, V.P., Kotsarenko, N.S. n-Pentane Carbonylation with CO on Sulfated Zirconia: An In Situ Solid-State ^{13}C NMR Study // Mendeleev Communications. – 2001. – Vol. 11. – № 1. – P. 23–25.
399. Luzgin, M.V., Stepanov, A.G., Shmachkova, V.P., Kotsarenko, N.S. n-Pentane Conversion on Sulfated Zirconia in the Absence and Presence of Carbon Monoxide. Evidence for Monomolecular Mechanism of Isomerization from the ^{13}C MAS NMR Study. // Journal of Catalysis. – 2001. – Vol. 203. – № 2. – P. 273–280.
400. Stepanov, A.G., Luzgin, M.V., Krasnoslobodtsev, A.V., Shmachkova, V.P., Kotsarenko, N.S. Alkane Carbonylation with Carbon Monoxide on Sulfated Zirconia: NMR Observation of Ketone and Carboxylic Acid Formation from Isobutane and CO // Angewandte Chemie International Edition. – 2000. – Vol. 39. – № 20. – P. 3658–3660.
401. Luzgin, M.V., Romannikov, V.N., Stepanov, A.G., Zamaraev, K.I. Interaction of Olefins with Carbon Monoxide on Zeolite H-ZSM-5. NMR Observation of the Friedel-Crafts Acylation of Alkenes at Ambient Temperature // Journal of the American Chemical Society. – 1996. – Vol. 118. – № 44. – P. 10890–10891.
402. Farneth, W.E., Gorte, R.J. Methods for Characterizing Zeolite Acidity // Chemical Reviews. – 1995. – Vol. 95. – № 3. – P. 615–635.
403. Corma, A. Inorganic Solid Acids and Their Use in Acid-Catalyzed Hydrocarbon Reactions // Chemical Reviews. – 1995. – Vol. 95. – № 3. – P. 559–614.
404. Auroux, A., Acidity and Basicity: Determination by Adsorption Microcalorimetry // Acidity and Basicity – Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2008. – P. 45–152.

405. Cvetanović, R.J., Amenomiya, Y., Application of a Temperature-Programmed Desorption Technique to Catalyst Studies // Advances in Catalysis Academic Press, 1967. – P. 103–149.
406. Knozinger, H., Huber, S. IR Spectroscopy of Small and Weakly Interacting Molecular Probes for Acidic and Basic Zeolites // Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions. – 1998. – Vol. 94. – № 15. – P. 2047–2059.
407. Penzien, J., Abraham, A., van Bokhoven, J.A., Jentys, A., Müller, T.E., Sievers, C., Lercher, J.A. Generation and Characterization of Well-Defined Zn²⁺ Lewis Acid Sites in Ion Exchanged Zeolite BEA // Journal of Physical Chemistry B. – 2004. – Vol. 108. – № 13. – P. 4116–4126.
408. Thibault-Starzyk, F., Travert, A., Saussey, J., Lavalley, J.-C. Correlation between Activity and Acidity on Zeolites: a High Temperature Infrared Study of Adsorbed Acetonitrile // Topics in Catalysis. – 1998. – Vol. 6. – № 1. – P. 111–118.
409. Hadjiivanov, K. Identification and Characterization of Surface Hydroxyl Groups by Infrared Spectroscopy // Advances in Catalysis. – 2014. – Vol. 57. – P. 99–318.
410. Corma, A., Corell, C., Fornes, V., Kolodziejski, W., Perezpariente, J. Infrared Spectroscopy, Thermoprogrammed Desorption, and Nuclear Magnetic Resonance Study of the Acidity, Structure, and Stability of Zeolite MCM-22 // Zeolites. – 1995. – Vol. 15. – № 7. – P. 576–582.
411. Beck, L.W., Haw, J.F. Multinuclear NMR Studies Reveal a Complex Acid Function For Zeolite Beta // Journal of Physical Chemistry. – 1995. – Vol. 99. – № 4. – P. 1076–1079.
412. Beck, L.W., White, J.L., Haw, J.F. ¹H{²⁷Al} Double-Resonance Experiments in Solids: An Unexpected Observation in the ¹H MAS Spectrum of Zeolite HZSM-5 // Journal of the American Chemical Society. – 1994. – Vol. 116. – № 21. – P. 9657–9661.
413. Brunner, E. Solid state NMR — A Powerful Tool for the Investigation of Surface Hydroxyl Groups in Zeolites and Their Interactions with Adsorbed Probe Molecules // Journal of Molecular Structure. – 1995. – Vol. 355. – № 1. – P. 61–85.
414. Ivanova, I.I. Application of In Situ MAS NMR for Elucidation of Reaction Mechanisms in Heterogeneous Catalysis // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 1999. – Vol. 158. – № 1-2. – P. 189–200.
415. Brunner, E., Beck, K., Koch, M., Heeribout, L., Karge, H.G. Verification and Quantitative Determination of a New Type of Brønsted Acid Sites in H-ZSM-5 by ¹H Magic-Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy // Microporous Materials. – 1995. – Vol. 3. – № 4-5. – P. 395–399.
416. Mastikhin, V.M., Mudrakovskiy, I.L., Nosov, A.V. ¹H-NMR Magic Angle Spinning (MAS) Studies of Heterogeneous Catalysis // Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. – 1991. – Vol. 23. – № 3. – P. 259–299.
417. Freude, D., Ernst, H., Wolf, I. Solid-State Nuclear Magnetic Resonance Studies of Acid Sites in Zeolites // Solid State Nuclear Magnetic Resonance. – 1994. – Vol. 3. – № 5. – P. 271–286.

418. Hunger, M. Bronsted Acid Sites in Zeolites Characterized by Multinuclear Solid-State NMR Spectroscopy // *Catalysis Reviews - Science and Engineering*. – 1997. – Vol. 39. – № 4. – P. 345–393.
419. Freude, D., Hunger, M., Pfeifer, H. Investigation of Acidic Properties of Zeolites by MAS NMR // *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. – 1987. – Vol. 152. – P. 171–182.
420. Freude, D., Klinowski, J., Hamdan, H. Solid-State NMR Studies of the Geometry of Brønsted Acid sites in Zeolitic Catalysts // *Chemical Physics Letters*. – 1988. – Vol. 149. – № 4. – P. 355–362.
421. Brunner, E. Characterization of Solid Acids by Spectroscopy // *Catalysis Today*. – 1997. – Vol. 38. – № 3. – P. 361–376.
422. Ferguson, D.B., Haw, J.F. Transient Methods for In Situ NMR of Reactions on Solid Catalysts Using Temperature Jumps // *Analytical Chemistry*. – 1995. – Vol. 67. – № 18. – P. 3342–3348.
423. Harris, R.K., Becker, E.D., De Menezes, S.M.C., Goodfellow, R., Granger, P. NMR Nomenclature: Nuclear Spin Properties and Conventions for Chemical Shifts - IUPAC Recommendations 2001 // *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*. – 2002. – Vol. 22. – № 4. – P. 458–483.
424. Morcombe, C.R., Zilm, K.W. Chemical Shift Referencing in MAS Solid State NMR // *Journal of Magnetic Resonance*. – 2003. – Vol. 162. – № 2. – P. 479–486.
425. Massiot, D., Fayon, F., Capron, M., King, I., Le Calvé, S., Alonso, B., Durand, J.-O., Bujoli, B., Gan, Z., Hoatson, G. Modelling One- and Two-Dimensional Solid-State NMR Spectra // *Magnetic Resonance in Chemistry*. – 2002. – Vol. 40. – № 1. – P. 70–76.
426. Farrar, T.C., Becker, E.D. Pulse and Fourier Transform NMR. Introduction to Theory and Methods. – New York and London: Academic Press, 1971. – 115 p.
427. Coblenz, W.W. Infra-red Absorption Spectra: I. Gases // *Physical Review (Series I)*. – 1905. – Vol. 20. – № 5. – P. 273–291.
428. Busca, G. The Use of Vibrational Spectroscopies in Studies of Heterogeneous Catalysis by Metal Oxides: an Introduction // *Catalysis Today*. – 1996. – Vol. 27. – № 3. – P. 323–352.
429. Davydov, A. Molecular Spectroscopy of Oxide Catalyst Surfaces. – Chichester: John Wiley & Sons, Ltd, 2003. – 344 p.
430. Ryczkowski, J. IR Spectroscopy in Catalysis // *Catalysis Today*. – 2001. – Vol. 68. – № 4. – P. 263–381.
431. Hadjiivanov, K.I., Panayotov, D.A., Mihaylov, M.Y., Ivanova, E.Z., Chakarova, K.K., Andonova, S.M., Drenchev, N.L. Power of Infrared and Raman Spectroscopies to Characterize Metal-Organic Frameworks and Investigate Their Interaction with Guest Molecules // *Chemical Reviews*. – 2021. – Vol. 121. – № 3. – P. 1286–1424.

432. Lamberti, C., Zecchina, A., Groppo, E., Bordiga, S. Probing the Surfaces of Heterogeneous Catalysts by In Situ IR Spectroscopy // Chemical Society Reviews. – 2010. – Vol. 39. – № 12. – P. 4951–5001.
433. Busca, G. The Surface of Transitional Aluminas: A Critical Review // Catalysis Today. – 2014. – Vol. 226. – P. 2–13.
434. Paul, G., Bisio, C., Braschi, I., Cossi, M., Gatti, G., Gianotti, E., Marchese, L. Combined Solid-State NMR, FT-IR and Computational Studies on Layered and Porous Materials // Chemical Society Reviews. – 2018. – Vol. 47. – № 15. – P. 5684–5739.
435. Bordiga, S., Lamberti, C., Bonino, F., Travert, A., Thibault-Starzyk, F. Probing Zeolites by Vibrational Spectroscopies // Chemical Society Reviews. – 2015. – Vol. 44. – № 20. – P. 7262–7341.
436. Busca, G. Acidity and Basicity of Zeolites: A Fundamental Approach // Microporous and Mesoporous Materials. – 2017. – Vol. 254. – P. 3–16.
437. Vimont, A., Thibault-Starzyk, F., Daturi, M. Analysing and Understanding the Active Site by IR Spectroscopy // Chemical Society Reviews. – 2010. – Vol. 39. – № 12. – P. 4928–4950.
438. Hadjiivanov, K.I., Vayssilov, G.N., Characterization of Oxide Surfaces and Zeolites by Carbon Monoxide as an IR Probe Molecule // Advances in Catalysis – San Diego: Elsevier Academic Press Inc, 2002. – P. 307–511.
439. Lercher, J.A., Gründling, C., Eder-Mirth, G. Infrared Studies of the Surface Acidity of Oxides and Zeolites Using Adsorbed Probe Molecules // Catalysis Today. – 1996. – Vol. 27. – № 3. – P. 353–376.
440. Мальцев, А.А. Молекулярная спектроскопия. – Москва: Издательство Московского университета, 1980. – 272 p.
441. Colthup, N.B., Daly, L.H., Wiberley, S.E. Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy. – New York: Academic Press, 1990. – 547 p.
442. Jentoft, F.C., Kröhnert, J., Subbotina, I.R., Kazansky, V.B. Quantitative Analysis of IR Intensities of Alkanes Adsorbed on Solid Acid Catalysts // The Journal of Physical Chemistry C. – 2013. – Vol. 117. – № 11. – P. 5873–5881.
443. Zholobenko, V., Freitas, C., Jendrlin, M., Bazin, P., Travert, A., Thibault-Starzyk, F. Probing the Acid Sites of Zeolites with Pyridine: Quantitative AGIR Measurements of the Molar Absorption Coefficients // Journal of Catalysis. – 2020. – Vol. 385. – P. 52–60.
444. Morterra, C., Magnacca, G., Bolis, V. On the Critical Use of Molar Absorption Coefficients for Adsorbed Species: the Methanol/Silica System // Catalysis Today. – 2001. – Vol. 70. – № 1. – P. 43–58.
445. Derouane, E.G., Vedrine, J.C., Ramos Pinto, R., Borges, P.M., Costa, L., Lemos, M.A.N.D.A., Lemos, F., Ramoa Ribeiro, F. The Acidity of Zeolites: Concepts, Measurements and Relation to

Catalysis: A Review on Experimental and Theoretical Methods for the Study of Zeolite Acidity // Catalysis Reviews. – 2013. – Vol. 55. – № 4. – P. 454–515.

446. Kubelková, L., Beran, S., Malecka, A., Mastikhin, V.M. Acidity of modified Y zeolites: Effect of nonskeletal Al, formed by hydrothermal treatment, dealumination with SiCl₄, and cationic exchange with Al // Zeolites. – 1989. – Vol. 9. – № 1. – P. 12–17.
447. Uytterhoeven, J.B., Jacobs, P., Makay, K., Schoonheydt, R. The Thermal Stability of Hydroxyl Groups in Decationated Zeolites X and Y // The Journal of Physical Chemistry. – 1968. – Vol. 72. – № 5. – P. 1768–1775.
448. Pel'menshchikov, A.G., Paukshtis, E.A., Stepanov, V.G., Pavlov, V.I., Yurchenko, E.N., Ione, K.G., Zhidomirov, G.M., Beran, S. Effect of Structural and Chemical Factors on the Acidity and IR Spectroscopic Characteristics of Bridging Hydroxyl Groups in Zeolites // The Journal of Physical Chemistry. – 1989. – Vol. 93. – № 18. – P. 6725–6730.
449. Lefrancois, M., Malbois, G. The Nature of the Acidic Sites on Mordenite // Journal of Catalysis. – 1971. – Vol. 20. – № 3. – P. 350–358.
450. McCue, A.J., Mutch, G.A., McNab, A.I., Campbell, S., Anderson, J.A. Quantitative Determination of Surface Species and Adsorption Sites Using Infrared Spectroscopy // Catalysis Today. – 2016. – Vol. 259. – № 1. – P. 19–26.
451. Suzuki, K., Katada, N., Niwa, M. Detection and Quantitative Measurements of Four Kinds of OH in HY Zeolite // The Journal of Physical Chemistry C. – 2007. – Vol. 111. – № 2. – P. 894–900.
452. Datka, J., Turek, A.M., Jehng, J.M., Wachs, I.E. Acidic Properties of Supported Niobium Oxide Catalysts: An Infrared Spectroscopy Investigation // Journal of Catalysis. – 1992. – Vol. 135. – № 1. – P. 186–199.
453. Makarova, M.A., Ojo, A.F., Karim, K., Hunger, M., Dwyer, J. Ftir Study of Weak Hydrogen Bonding of Bronsted Hydroxyls in Zeolites and Aluminophosphates // Journal of Physical Chemistry. – 1994. – Vol. 98. – № 14. – P. 3619–3623.
454. Wichterlova, B., Tvaruzkova, Z., Sobalik, Z., Sarv, P. Determination and Properties of Acid Sites in H-ferrierite - A Comparison of Ferrierite and MFI Structures // Microporous Mesoporous Materials. – 1998. – Vol. 24. – № 4-6. – P. 223–233.
455. Emeis, C.A. Determination of Integrated Molar Extinction Coefficients for Infrared Absorption Bands of Pyridine Adsorbed on Solid Acid Catalysts // Journal of Catalysis. – 1993. – Vol. 141. – № 2. – P. 347–354.
456. Khabtou, S., Chevreau, T., Lavalle, J.C. Quantitative Infrared Study of the Distinct Acidic Hydroxyl Groups Contained in Modified Y Zeolites // Microporous Materials. – 1994. – Vol. 3. – № 1. – P. 133–148.

457. Jacobs, P.A., Von Ballmoos, R. Framework Hydroxyl Groups of H-ZSM-5 Zeolites // Journal of Physical Chemistry. – 1982. – Vol. 86. – № 15. – P. 3050–3052.
458. Hughes, T.R., White, H.M. A Study of the Surface Structure of Decationized Y Zeolite by Quantitative Infrared Spectroscopy // Journal of Physical Chemistry. – 1967. – Vol. 71. – № 7. – P. 2192–2201.
459. Jacobs, P.A., Theng, B.K.G., Uytterhoeven, J.B. Quantitative Infrared Spectroscopy of Amines in Synthetic Zeolites X and Y: II. Adsorption of Amines on Na-hydrogen Zeolites X and Y // Journal of Catalysis. – 1972. – Vol. 26. – № 2. – P. 191–201.
460. Moreau, F., Ayrault, P., Gnepp, N.S., Lacombe, S., Merlen, E., Guisnet, M. Influence of Na Exchange on the Acidic and Catalytic Properties of an HMOR Zeolite // Microporous Mesoporous Materials. – 2002. – Vol. 51. – № 3. – P. 211–221.
461. Guisnet, M., Ayrault, P., Datka, J. Acid Properties of Mazzite Zeolites Studied by IR Spectroscopy // Microporous Mesoporous Materials. – 1998. – Vol. 20. – № 4. – P. 283–291.
462. Martins, G.V.A., Berlier, G., Bisio, C., Coluccia, S., Pastore, H.O., Marchese, L. Quantification of Brønsted Acid Sites in Microporous Catalysts by a Combined FTIR and NH₃-TPD Study // The Journal of Physical Chemistry C. – 2008. – Vol. 112. – № 18. – P. 7193–7200.
463. Kazansky, V.B., Serykh, A.I., Semmer-Herledan, V., Fraissard, J. Intensities of OH IR Stretching Bands as a Measure of the Intrinsic Acidity of Bridging Hydroxyl Groups in Zeolites // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2003. – Vol. 5. – № 5. – P. 966–969.
464. Cairon, O., Chevreau, T., Lavallee, J.-C. Brønsted Acidity of Extraframework Debris in Steamed Y Zeolites from the FTIR Study of CO Adsorption // Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions. – 1998. – Vol. 94. – № 19. – P. 3039–3047.
465. Astorino, E., Peri, J.B., Willey, R.J., Busca, G. Spectroscopic Characterization of Silicalite-1 and Titanium Silicalite-1 // Journal of Catalysis. – 1995. – Vol. 157. – № 2. – P. 482–500.
466. Zecchina, A., Bordiga, S., Spoto, G., Marchese, L., Petrini, G., Leofanti, G., Padovan, M. Silicalite Characterization. 1. Structure, Adsorptive Capacity, and IR Spectroscopy of the Framework and Hydroxyl Modes // The Journal of Physical Chemistry. – 1992. – Vol. 96. – № 12. – P. 4985–4990.
467. Grosskreuz, I., Gies, H., Marler, B. Alteration and Curing of Framework Defects by Heating Different as-Made Silica Zeolites of the MFI Framework Type // Microporous and Mesoporous Materials. – 2020. – Vol. 291. – P. 109683.
468. Van Speybroeck, V., Hemelsoet, K., Joos, L., Waroquier, M., Bell, R.G., Catlow, C.R.A. Advances in Theory and Their Application Within the Field of Zeolite Chemistry // Chemical Society Reviews. – 2015. – Vol. 44. – № 20. – P. 7044–7111.

469. van Santen, R.A., Neurock, M., Shetty, S.G. Reactivity Theory of Transition-Metal Surfaces: A Brønsted–Evans–Polanyi Linear Activation Energy–Free-Energy Analysis // *Chemical Reviews.* – 2010. – Vol. 110. – № 4. – P. 2005–2048.
470. Riley, K.E., Pitoňák, M., Jurečka, P., Hobza, P. Stabilization and Structure Calculations for Noncovalent Interactions in Extended Molecular Systems Based on Wave Function and Density Functional Theories // *Chemical Reviews.* – 2010. – Vol. 110. – № 9. – P. 5023–5063.
471. Pidko, E.A., Hensen, E.J.M., Computational Chemistry of Zeolite Catalysis // *Zeolites and Zeolite-like Materials* – Amsterdam: Elsevier, 2016. – P. 111–135.
472. Greeley, J. Theoretical Heterogeneous Catalysis: Scaling Relationships and Computational Catalyst Design // *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering.* – 2016. – Vol. 7. – № 1. – P. 605–635.
473. Vogiatzis, K.D., Polynski, M.V., Kirkland, J.K., Townsend, J., Hashemi, A., Liu, C., Pidko, E.A. Computational Approach to Molecular Catalysis by 3d Transition Metals: Challenges and Opportunities // *Chemical Reviews.* – 2019. – Vol. 119. – № 4. – P. 2453–2523.
474. Krivdin, L.B. Computational Protocols for Calculating ^{13}C NMR Chemical Shifts // *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy.* – 2019. – Vol. 112-113. – P. 103–156.
475. Lodewyk, M.W., Siebert, M.R., Tantillo, D.J. Computational Prediction of H-1 and C-13 Chemical Shifts: A Useful Tool for Natural Product, Mechanistic, and Synthetic Organic Chemistry // *Chemical Reviews.* – 2012. – Vol. 112. – № 3. – P. 1839–1862.
476. Klippenstein, S.J., Pande, V.S., Truhlar, D.G. Chemical Kinetics and Mechanisms of Complex Systems: A Perspective on Recent Theoretical Advances // *Journal of the American Chemical Society.* – 2014. – Vol. 136. – № 2. – P. 528–546.
477. Spivey, J.J., Krishna, K.S., Kumar, C.S.S.R., Dooley, K.M., Flake, J.C., Haber, L.H., Xu, Y., Janik, M.J., Sinnott, S.B., Cheng, Y.-T., Liang, T., Sholl, D.S., Manz, T.A., Diebold, U., Parkinson, G.S., Bruce, D.A., de Jongh, P. Synthesis, Characterization, and Computation of Catalysts at the Center for Atomic-Level Catalyst Design // *The Journal of Physical Chemistry C.* – 2014. – Vol. 118. – № 35. – P. 20043–20069.
478. Sperger, T., Sanhueza, I.A., Kalvet, I., Schoenebeck, F. Computational Studies of Synthetically Relevant Homogeneous Organometallic Catalysis Involving Ni, Pd, Ir, and Rh: An Overview of Commonly Employed DFT Methods and Mechanistic Insights // *Chemical Reviews.* – 2015. – Vol. 115. – № 17. – P. 9532–9586.
479. Sutton, J.E., Guo, W., Katsoulakis, M.A., Vlachos, D.G. Effects of Correlated Parameters and Uncertainty in Electronic-Structure-Based Chemical Kinetic Modelling // *Nature Chemistry.* – 2016. – Vol. 8. – № 4. – P. 331–337.

480. Reuter, K., Frenkel, D., Scheffler, M. The Steady State of Heterogeneous Catalysis, Studied by First-Principles Statistical Mechanics // Physical Review Letters. – 2004. – Vol. 93. – № 11. – P. 116105.
481. Honkala, K., Hellman, A., Remediakis, I.N., Logadottir, A., Carlsson, A., Dahl, S., Christensen, C.H., Nørskov, J.K. Ammonia Synthesis from First-Principles Calculations // Science. – 2005. – Vol. 307. – № 5709. – P. 555–558.
482. Piccini, G., Alessio, M., Sauer, J. Ab Initio Calculation of Rate Constants for Molecule–Surface Reactions with Chemical Accuracy // Angewandte Chemie International Edition. – 2016. – Vol. 55. – № 17. – P. 5235–5237.
483. Grindy, S., Meredig, B., Kirklin, S., Saal, J.E., Wolverton, C. Approaching Chemical Accuracy with Density Functional Calculations: Diatomic Energy Corrections // Physical Review B. – 2013. – Vol. 87. – № 7. – P. 075150.
484. Cramer, C.J. Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models. – Chichester, West Sussex, England: John Wiley & Sons, 2004. – 596 p.
485. Jensen, F. Introduction to Computational Chemistry. – Chichester, West Sussex, UK: John Wiley & Sons, Inc., 2017. – 638 p.
486. Hohenberg, P., Kohn, W. Inhomogeneous Electron Gas // Physical Review. – 1964. – Vol. 136. – № 3B. – P. B864–B871.
487. Kohn, W., Sham, L.J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects // Physical Review. – 1965. – Vol. 140. – № 4A. – P. A1133–A1138.
488. Fock, V. Näherungsmethode zur Lösung des Quantenmechanischen Mehrkörperproblems // Zeitschrift für Physik. – 1930. – Vol. 61. – № 1. – P. 126–148.
489. Perdew, J.P., Schmidt, K. Jacob's Ladder of Density Functional Approximations for the Exchange-Correlation Energy // AIP Conference Proceedings. – 2001. – Vol. 577. – № 1. – P. 1–20.
490. Bloino, J. A VPT2 Route to Near-Infrared Spectroscopy: The Role of Mechanical and Electrical Anharmonicity // The Journal of Physical Chemistry A. – 2015. – Vol. 119. – № 21. – P. 5269–5287.
491. Barone, V. Anharmonic Vibrational Properties by a Fully Automated Second-Order Perturbative Approach // Journal of Chemical Physics. – 2005. – Vol. 122. – № 1. – P. 14108–14108.
492. Bonhomme, C., Gervais, C., Babonneau, F., Coelho, C., Pourpoint, F., Azais, T., Ashbrook, S.E., Griffin, J.M., Yates, J.R., Mauri, F., Pickard, C.J. First-Principles Calculation of NMR Parameters Using the Gauge Including Projector Augmented Wave Method: A Chemist's Point of View // Chemical Reviews. – 2012. – Vol. 112. – № 11. – P. 5733–5779.
493. Greif, A.H., Hrobarik, P., Autschbach, J., Kaupp, M. Giant Spin-Orbit Effects on $(1)\text{H}$ and $(13)\text{C}$ NMR Shifts for Uranium(vi) Complexes Revisited: Role of the Exchange-Correlation Response Kernel, Bonding Analyses, and New Predictions // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2016. – Vol. 18. – № 44. – P. 30462–30474.

494. Dib, E., Mineva, T., Veron, E., Sarou-Kanian, V., Fayon, F., Alonso, B. ZSM-5 Zeolite: Complete Al Bond Connectivity and Implications on Structure Formation from Solid-State NMR and Quantum Chemistry Calculations // *The Journal of Physical Chemistry Letters.* – 2018. – Vol. 9. – № 1. – P. 19–24.
495. Chen, K., Horstmeier, S., Nguyen, V.T., Wang, B., Crossley, S.P., Pham, T., Gan, Z., Hung, I., White, J.L. Structure and Catalytic Characterization of a Second Framework Al(IV) Site in Zeolite Catalysts Revealed by NMR at 35.2 T // *Journal of the American Chemical Society.* – 2020. – Vol. 142. – № 16. – P. 7514–7523.
496. Engelhardt, G., van Koningsveld, H. Interpretation of ^{29}Si MAS N.M.R. Spectra by X-ray Data: Application to the Monoclinic and Orthorhombic Framework of Zeolite ZSM-5 // *Zeolites.* – 1990. – Vol. 10. – № 7. – P. 650–656.
497. Hay, D.G., Jaeger, H. Orthorhombic-Monoclinic Phase Changes in ZSM-5 Zeolite/Silicalite // *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications.* – 1984 – № 21. – P. 1433–1433.
498. Ardit, M., Martucci, A., Cruciani, G. Monoclinic–Orthorhombic Phase Transition in ZSM-5 Zeolite: Spontaneous Strain Variation and Thermodynamic Properties // *The Journal of Physical Chemistry C.* – 2015. – Vol. 119. – № 13. – P. 7351–7359.
499. Arvidsson, A.A., Zhdanov, V.P., Carlsson, P.A., Gronbeck, H., Hellman, A. Metal Dimer Sites in ZSM-5 Zeolite for Methane-to-Methanol Conversion from First-Principles Kinetic Modelling: is the $[\text{Cu}-\text{O}-\text{Cu}]^{2+}$ Motif Relevant for Ni, Co, Fe, Ag, and Au? // *Catalysis Science & Technology.* – 2017. – Vol. 7. – № 7. – P. 1470–1477.
500. Al-Nahari, S., Dib, E., Cammarano, C., Saint-Germes, E., Massiot, D., Sarou-Kanian, V., Alonso, B. Impact of Mineralizing Agents on Aluminum Distribution and Acidity of ZSM-5 Zeolites // *Angewandte Chemie International Edition.* – 2023. – Vol. 62. – № 7. – P. e202217992.
501. Dědeček, J., Kaucký, D., Wichterlová, B. Co^{2+} Ion Siting in Pentasil-Containing Zeolites, Part 3.: Co^{2+} Ion Sites and Their Occupation in ZSM-5: A VIS Diffuse Reflectance Spectroscopy Study // *Microporous and Mesoporous Materials.* – 2000. – Vol. 35–36. – P. 483–494.
502. Dědeček, J., Kaucký, D., Wichterlová, B., Gonsiorová, O. Co^{2+} Ions as Probes of Al Distribution in the Framework of Zeolites. ZSM-5 Study // *Physical Chemistry Chemical Physics.* – 2002. – Vol. 4. – № 21. – P. 5406–5413.
503. Li, G., Pidko, E.A., van Santen, R.A., Feng, Z., Li, C., Hensen, E.J.M. Stability and Reactivity of Active Sites for Direct Benzene Oxidation to Phenol in Fe/ZSM-5: A Comprehensive Periodic DFT Study // *Journal of Catalysis.* – 2011. – Vol. 284. – № 2. – P. 194–206.
504. Li, G., Pidko, E.A., van Santen, R.A., Li, C., Hensen, E.J.M. Stability of Extraframework Iron-Containing Complexes in ZSM-5 Zeolite // *The Journal of Physical Chemistry C.* – 2013. – Vol. 117. – № 1. – P. 413–426.

505. Knott, B.C., Nimlos, C.T., Robichaud, D.J., Nimlos, M.R., Kim, S., Gounder, R. Consideration of the Aluminum Distribution in Zeolites in Theoretical and Experimental Catalysis Research // ACS Catalysis. – 2018. – Vol. 8. – № 2. – P. 770–784.
506. Dědeček, J., Sobálik, Z., Wichterlová, B. Siting and Distribution of Framework Aluminium Atoms in Silicon-Rich Zeolites and Impact on Catalysis // Catalysis Reviews. – 2012. – Vol. 54. – № 2. – P. 135–223.
507. Takaishi, T., Kato, M. Determination of the Ordered Distribution of Aluminum Atoms in Zeolitic Frameworks. Part I // Zeolites. – 1995. – Vol. 15. – № 8. – P. 689–700.
508. Takaishi, T., Kato, M., Itabashi, K. Determination of the Ordered Distribution of Aluminum Atoms in a Zeolitic Framework. Part II // Zeolites. – 1995. – Vol. 15. – № 1. – P. 21–32.
509. Sklenak, S., Dědeček, J., Li, C., Wichterlová, B., Gábová, V., Sierka, M., Sauer, J. Aluminum Siting in Silicon-Rich Zeolite Frameworks: A Combined High-Resolution ^{27}Al NMR Spectroscopy and Quantum Mechanics / Molecular Mechanics Study of ZSM-5 // Angewandte Chemie International Edition. – 2007. – Vol. 46. – № 38. – P. 7286–7289.
510. Sklenak, S., Dědeček, J., Li, C., Wichterlová, B., Gábová, V., Sierka, M., Sauer, J. Aluminium Siting in the ZSM-5 Framework by Combination of High Resolution ^{27}Al NMR and DFT/MM Calculations // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2009. – Vol. 11. – № 8. – P. 1237–1247.
511. Neese, F., Wennmohs, F., Becker, U., Ripplinger, C. The ORCA Quantum Chemistry Program Package // Journal of Chemical Physics. – 2020. – Vol. 152. – № 22. – P. 224108.
512. Neese, F. The ORCA Program System // Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science. – 2012. – Vol. 2. – № 1. – P. 73–78.
513. Becke, A.D. Density-Functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange // The Journal of Chemical Physics. – 1993. – Vol. 98. – № 7. – P. 5648–5652.
514. Grimme, S., Ehrlich, S., Goerigk, L. Effect of the Damping Function in Dispersion Corrected Density Functional Theory // Journal of Computational Chemistry. – 2011. – Vol. 32. – № 7. – P. 1456–1465.
515. Grimme, S., Antony, J., Ehrlich, S., Krieg, H. A Consistent and Accurate Ab Initio Parametrization of Density Functional Dispersion Correction (DFT-D) for the 94 Elements H-Pu // Journal of Chemical Physics. – 2010. – Vol. 132. – № 15. – P. 154104.
516. Hehre, W.J., Ditchfield, R., Pople, J.A. Self—Consistent Molecular Orbital Methods. XII. Further Extensions of Gaussian—Type Basis Sets for Use in Molecular Orbital Studies of Organic Molecules // The Journal of Chemical Physics. – 1972. – Vol. 56. – P. 2257–2261.
517. Frantl, M.M., Pietro, W.J., Hehre, W.J., Binkley, J.S., Gordon, M.S., DeFrees, D.J., Pople, J.A. Self-Consistent Molecular Orbital Methods. XXIII. A Polarization-Type Basis Set for Second-Row Elements // The Journal of Chemical Physics. – 1982. – Vol. 77. – P. 3654–3665.

518. Rassolov, V.A., Pople, J.A., Ratner, M.A., Windus, T.L. 6-31G* Basis Set for Atoms K Through Zn // Journal of Chemical Physics. – 1998. – Vol. 109. – № 4. – P. 1223–1229.
519. Weigend, F. Accurate Coulomb-Fitting Basis Sets for H to Rn // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2006. – Vol. 8. – № 9. – P. 1057–1065.
520. Weigend, F., Ahlrichs, R. Balanced Basis Sets of Split Valence, Triple Zeta Valence and Quadruple Zeta Valence Quality for H to Rn: Design and Assessment of Accuracy // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2005. – Vol. 7. – № 18. – P. 3297–3305.
521. Grimme, S., Brandenburg, J.G., Bannwarth, C., Hansen, A. Consistent Structures and Interactions by Density Functional Theory with Small Atomic Orbital Basis Sets // The Journal of Chemical Physics. – 2015. – Vol. 143. – № 5. – P. 054107.
522. Kruse, H., Grimme, S. A Geometrical Correction for the Inter- and Intra-Molecular Basis Set Superposition Error in Hartree-Fock and Density Functional Theory Calculations for Large Systems // The Journal of Chemical Physics. – 2012. – Vol. 136. – № 15. – P. 154101.
523. Szécsényi, Á., Li, G., Gascon, J., Pidko, E.A. Mechanistic Complexity of Methane Oxidation with H₂O₂ by Single-Site Fe/ZSM-5 Catalyst // ACS Catalysis. – 2018. – Vol. 8. – № 9. – P. 7961–7972.
524. Szecsenyi, A., Khramenkova, E., Chernyshov, I.Y., Li, G.N., Gascon, J., Pidko, E.A. Breaking Linear Scaling Relationships With Secondary Interactions in Confined Space: A Case Study of Methane Oxidation by Fe/ZSM-5 Zeolite // ACS Catalysis. – 2019. – Vol. 9. – № 10. – P. 9276–9284.
525. El-Malki, E.-M., Werst, D., Doan, P.E., Sachtler, W.M.H. Coordination of Co²⁺ Cations inside Cavities of Zeolite MFI with Lattice Oxygen and Adsorbed Ligands // The Journal of Physical Chemistry B. – 2000. – Vol. 104. – № 25. – P. 5924–5931.
526. Verberckmoes, A.A., Weckhuysen, B.M., Schoonheydt, R.A. Spectroscopy and Coordination Chemistry of Cobalt in Molecular Sieves // Microporous and Mesoporous Materials. – 1998. – Vol. 22. – № 1. – P. 165–178.
527. Pietrzyk, P., Sojka, Z. Co²⁺/Co⁰ Redox Couple Revealed by EPR Spectroscopy Triggers Preferential Coordination of Reactants during SCR of NO_x with Propene over Cobalt-Exchanged Zeolites // Chemical Communications. – 2007 – № 19. – P. 1930–1932.
528. Chemcraft - graphical software for visualization of quantum chemistry computations [Электронный ресурс] – URL: <https://www.chemcraftprog.com>.
529. Glendening, E.D., Landis, C.R., Weinhold, F. NBO 7.0: New Vistas in Localized and Delocalized Chemical Bonding Theory // Journal of Computational Chemistry. – 2019. – Vol. 40. – № 25. – P. 2234–2241.
530. Glendening, E.D. Natural Energy Decomposition Analysis: Extension to Density Functional Methods and Analysis of Cooperative Effects in Water Clusters // The Journal of Physical Chemistry A. – 2005. – Vol. 109. – № 51. – P. 11936–11940.

531. Schenter, G.K., Glendening, E.D. Natural Energy Decomposition Analysis: The Linear Response Electrical Self Energy // *The Journal of Physical Chemistry.* – 1996. – Vol. 100. – № 43. – P. 17152–17156.
532. Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman, J.R., Scalmani, G., Barone, V., Petersson, G.A., Nakatsuji, H., Li, X., Caricato, M., Marenich, A.V., Bloino, J., Janesko, B.G., Gomperts, R., Mennucci, B., Hratchian, H.P., Ortiz, J.V., Izmaylov, A.F., Sonnenberg, J.L., Williams, Ding, F., Lipparini, F., Egidi, F., Goings, J., Peng, B., Petrone, A., Henderson, T., Ranasinghe, D., Zakrzewski, V.G., Gao, J., Rega, N., Zheng, G., Liang, W., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Throssell, K., Montgomery Jr., J.A., Peralta, J.E., Ogliaro, F., Bearpark, M.J., Heyd, J.J., Brothers, E.N., Kudin, K.N., Staroverov, V.N., Keith, T.A., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A.P., Burant, J.C., Iyengar, S.S., Tomasi, J., Cossi, M., Millam, J.M., Klene, M., Adamo, C., Cammi, R., Ochterski, J.W., Martin, R.L., Morokuma, K., Farkas, O., Foresman, J.B., Fox, D.J. Gaussian 16 Rev. B.01 Wallingford, CT, 2016. – URL: <https://gaussian.com/gaussian16/>.
533. Barnes, A.J., Howells, J.D.R. Infra-Red Cryogenic Studies. Part 12. – Alkenes in Argon Matrices // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics.* – 1973. – Vol. 69. – P. 532–539.
534. Busca, G., Ramis, G., Lorenzelli, V., Janin, A., Lavallee, J.-C. FT-I.R. Study of Molecular Interactions of Olefins with Oxide Surfaces // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy.* – 1987. – Vol. 43. – № 4. – P. 489–496.
535. Rochkind, M.M. Infrared Analysis of Multicomponent Gas Mixtures // *Analytical Chemistry.* – 1967. – Vol. 39. – № 6. – P. 567–574.
536. Pritchard, B.P., Altarawy, D., Didier, B., Gibson, T.D., Windus, T.L. New Basis Set Exchange: An Open, Up-to-Date Resource for the Molecular Sciences Community // *Journal of Chemical Information and Modeling.* – 2019. – Vol. 59. – № 11. – P. 4814–4820.
537. Kolganov, A.A., Gabrienko, A.A., Chernyshov, I.Y., Stepanov, A.G., Pidko, E.A. The Accuracy Challenge of the DFT-Based Molecular Assignment of ^{13}C MAS NMR Characterization of Surface Intermediates in Zeolite Catalysis // *Physical Chemistry Chemical Physics.* – 2020. – Vol. 22. – № 41. – P. 24004–24013.
538. Kresse, G., Hafner, J. Ab-Initio Molecular-Dynamics for Open-Shell Transition-Metals // *Physical Review B.* – 1993. – Vol. 48. – № 17. – P. 13115–13118.
539. Perdew, J.P., Burke, K., Wang, Y. Generalized Gradient Approximation for the Exchange-Correlation Hole of a Many-Electron System // *Physical Review B.* – 1996. – Vol. 54. – № 23. – P. 16533–16539.

540. Adamo, C., Barone, V. Toward Reliable Density Functional Methods without Adjustable Parameters: The PBE0 Model // *The Journal of Chemical Physics*. – 1999. – Vol. 110. – № 13. – P. 6158–6170.
541. Wolinski, K., Hinton, J.F., Pulay, P. Efficient Implementation of the Gauge-Independent Atomic Orbital Method for NMR Chemical Shift Calculations // *Journal of the American Chemical Society*. – 1990. – Vol. 112. – P. 8251–8260.
542. Iron, M.A. Evaluation of the Factors Impacting the Accuracy of ^{13}C NMR Chemical Shift Predictions Using Density Functional Theory—The Advantage of Long-Range Corrected Functionals // *Journal of Chemical Theory and Computation*. – 2017. – Vol. 13. – № 11. – P. 5798–5819.
543. Harris, R.K., Hodgkinson, P., Pickard, C.J., Yates, J.R., Zorin, V. Chemical shift computations on a crystallographic basis: some reflections and comments // *Magnetic Resonance in Chemistry*. – 2007. – Vol. 45. – № S1. – P. S174–S186.
544. Chai, J.D., Head-Gordon, M. Long-Range Corrected Hybrid Density Functionals with Damped Atom-Atom Dispersion Corrections // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2008. – Vol. 10. – № 44. – P. 6615–6620.
545. Tao, J., Perdew, J.P., Staroverov, V.N., Scuseria, G.E. Climbing the Density Functional Ladder: Nonempirical Meta-Generalized Gradient Approximation Designed for Molecules and Solids // *Physical Review Letters*. – 2003. – Vol. 91. – № 14. – P. 146401.
546. Zhao, Y., Truhlar, D.G. The M06 Suite of Density Functionals for Main Group Thermochemistry, Thermochemical Kinetics, Noncovalent Interactions, Excited States, and Transition Elements: Two New Functionals and Systematic Testing of Four M06-Class Functionals and 12 Other Functionals // *Theoretical Chemistry Accounts*. – 2008. – Vol. 120. – № 1. – P. 215–241.
547. Staroverov, V.N., Scuseria, G.E., Tao, J., Perdew, J.P. Comparative Assessment of a New Nonempirical Density Functional: Molecules and Hydrogen-Bonded Complexes // *The Journal of Chemical Physics*. – 2003. – Vol. 119. – № 23. – P. 12129–12137.
548. Dunning, T.H., Jr. Gaussian Basis Sets for Use in Correlated Molecular Calculations. I. The Atoms Boron Through Neon and Hydrogen // *The Journal of Chemical Physics*. – 1989. – Vol. 90. – № 2. – P. 1007–1023.
549. Balabanov, N.B., Peterson, K.A. Systematically Convergent Basis Sets for Transition Metals. I. All-electron Correlation Consistent Basis Sets for the 3d Elements Sc–Zn // *The Journal of Chemical Physics*. – 2005. – Vol. 123. – № 6. – P. 064107.
550. Woon, D.E., Jr, T.H.D. Gaussian Basis Sets for Use in Correlated Molecular Calculations. III. The Atoms Aluminum Through Argon // *The Journal of Chemical Physics*. – 1993. – Vol. 98. – № 2. – P. 1358–1371.

551. Jensen, F. Segmented Contracted Basis Sets Optimized for Nuclear Magnetic Shielding // Journal of Chemical Theory and Computation. – 2015. – Vol. 11. – № 1. – P. 132–138.
552. Olah, G.A. Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy // Angewandte Chemie International Edition. – 2005. – Vol. 44. – № 18. – P. 2636–2639.
553. McFarland, E. Unconventional Chemistry for Unconventional Natural Gas // Science. – 2012. – Vol. 338. – № 6105. – P. 340–342.
554. Sun, L., Wang, Y., Guan, N., Li, L. Methane Activation and Utilization: Current Status and Future Challenges // Energy Technology. – 2020. – Vol. 8. – № 8. – P. 1900826.
555. Schwarz, H. Chemistry with Methane: Concepts Rather than Recipes // Angewandte Chemie International Edition. – 2011. – Vol. 50. – № 43. – P. 10096–10115.
556. Pitchai, R., Klier, K. Partial Oxidation of Methane // Catalysis Reviews - Science and Engineering. – 1986. – Vol. 28. – № 1. – P. 13–88.
557. Lunsford, J.H. Catalytic Conversion of Methane to More Useful Chemicals and Fuels: A Challenge for the 21st Century // Catalysis Today. – 2000. – Vol. 63. – № 2. – P. 165–174.
558. Sun, M., Abou-Hamad, E., Rossini, A.J., Zhang, J.Z., Lesage, A., Zhu, H.B., Pelletier, J., Emsley, L., Caps, V., Basset, J.M. Methane Reacts with Heteropolyacids Chemisorbed on Silica to Produce Acetic Acid under Soft Conditions // Journal of the American Chemical Society. – 2013. – Vol. 135. – № 2. – P. 804–810.
559. Wang, L., Tao, L., Xie, M., Xu, G., Xuang, J., Xu, Y. Dehydrogenation and Aromatization of Methane under Non-Oxidizing Conditions // Catalysis Letters. – 1993. – Vol. 21. – P. 35–41.
560. Choudhary, T.V., Aksoylu, E., Goodman, D.W. Nonoxidative Activation of Methane // Catalysis Reviews - Science and Engineering. – 2003. – Vol. 45. – № 1. – P. 151–203.
561. Scurrell, M.S. Prospects for The Direct Conversion of Light Alkanes to Petrochemical Feedstocks and Liquid Fuels – A Review // Applied Catalysis. – 1987. – Vol. 32. – № 1-2. – P. 1–22.
562. Hua, W., Zhongmin, L. Progress in Direct Conversion of Methane // Progress in Chemistry. – 2004. – Vol. 16. – № 4. – P. 593–602.
563. Guo, J.J., Lou, H., Zheng, X.M. Energy-Efficient Coaromatization of Methane and Propane // Journal of Natural Gas Chemistry. – 2009. – Vol. 18. – № 3. – P. 260–272.
564. Periana, R.A., Taube, D.J., Evitt, E.R., Löffler, D.G., Wentrcek, P.R., Voss, G., Masuda, T. A Mercury-Catalyzed, High-Yield System for the Oxidation of Methane to Methanol // Science. – 1993. – Vol. 259. – № 5093. – P. 340–343.
565. Palkovits, R., Antonietti, M., Kuhn, P., Thomas, A., Schuth, F. Solid Catalysts for the Selective Low-Temperature Oxidation of Methane to Methanol // Angewandte Chemie International Edition. – 2009. – Vol. 48. – № 37. – P. 6909–6912.

566. Wu, J.-F., Yu, S.-M., Wang, W.D., Fan, Y.-X., Bai, S., Zhang, C.-W., Gao, Q., Huang, J., Wang, W. Mechanistic Insight into the Formation of Acetic Acid from the Direct Conversion of Methane and Carbon Dioxide on Zinc-Modified H-ZSM-5 Zeolite // *Journal of the American Chemical Society.* – 2013. – Vol. 135. – № 36. – P. 13567–13573.
567. Narsimhan, K., Michaelis, V.K., Mathies, G., Gunther, W.R., Griffin, R.G., Roman-Leshkov, Y. Methane to Acetic Acid over Cu-Exchanged Zeolites: Mechanistic Insights from a Site-Specific Carbonylation Reaction // *Journal of the American Chemical Society.* – 2015. – Vol. 137. – № 5. – P. 1825–1832.
568. Guo, X.G., Fang, G.Z., Li, G., Ma, H., Fan, H.J., Yu, L., Ma, C., Wu, X., Deng, D.H., Wei, M.M., Tan, D.L., Si, R., Zhang, S., Li, J.Q., Sun, L.T., Tang, Z.C., Pan, X.L., Bao, X.H. Direct, Nonoxidative Conversion of Methane to Ethylene, Aromatics, and Hydrogen // *Science.* – 2014. – Vol. 344. – № 6184. – P. 616–619.
569. Liu, Y., Li, D., Wang, T., Liu, Y., Xu, T., Zhang, Y. Efficient Conversion of Methane to Aromatics by Coupling Methylation Reaction // *ACS Catalysis.* – 2016. – Vol. 6. – № 8. – P. 5366–5370.
570. Xi, Z.X., Zhou, B.J., Jiang, B.B., Wang, J.D., Liao, Z.W., Huang, Z.L., Yang, Y.R. Efficient Conversion of Methane to Aromatics in the Presence of Methanol at Low Temperature // *Molecular Catalysis.* – 2019. – Vol. 475. – P. 110493.
571. Hanson, R.S., Hanson, T.E. Methanotrophic Bacteria // *Microbiological Reviews.* – 1996. – Vol. 60. – № 2. – P. 439–471.
572. Hakemian, A.S., Rosenzweig, A.C. The Biochemistry of Methane Oxidation // *Annual Review of Biochemistry.* – 2007. – Vol. 76. – № 1. – P. 223–241.
573. Groothaert, M.H., Smeets, P.J., Sels, B.F., Jacobs, P.A., Schoonheydt, R.A. Selective Oxidation of Methane by the Bis(μ -oxo)dicopper Core Stabilized on ZSM-5 and Mordenite Zeolites // *Journal of the American Chemical Society.* – 2005. – Vol. 127. – № 5. – P. 1394–1395.
574. Krivoruchko, O.P., Anufrienko, V.F., Paukshtis, E.A., Larina, T.V., Burgina, E.B., Yashnik, S.A., Ismagilov, Z.R., Parmon, V.N. Stabilization of Co^{2+} and Cu^{2+} by Extraframework Aluminum Ions in HZSM-5 Zeolite Channels // *Doklady Physical Chemistry.* – 2004. – Vol. 398. – № 1. – P. 226–230.
575. Ismagilov, Z.R., Yashnik, S.A., Anufrienko, V.F., Larina, T.V., Vasenin, N.T., Bulgakov, N.N., Vosel, S.V., Tsykoza, L.T. Linear Nanoscale Clusters of CuO in Cu-ZSM-5 Catalysts // *Applied Surface Science.* – 2004. – Vol. 226. – № 1–3. – P. 88–93.
576. Anufrienko, V.F., Yashnik, S.A., Bulgakov, N.N., Larina, T.V., Vasenin, N.T., Ismagilov, Z.R. A Study of Linear Copper Oxide Structures in the Channels of the ZSM-5 Zeolite by Electronic Diffuse Reflectance Spectroscopy // *Doklady Physical Chemistry.* – 2003. – Vol. 392. – № 1. – P. 207–211.

577. Wang, G., Chen, W., Huang, L., Liu, Z., Sun, X., Zheng, A. Reactivity Descriptors of Diverse Copper-Oxo Species on ZSM-5 Zeolite Towards Methane Activation // *Catalysis Today*. – 2019. – Vol. 338. – P. 108–116.
578. Mahyuddin, M.H., Shiota, Y., Yoshizawa, K. Methane Selective Oxidation to Methanol by Metal-Exchanged Zeolites: a Review of Active Sites and Their Reactivity // *Catalysis Science & Technology*. – 2019. – Vol. 9. – № 8. – P. 1744–1768.
579. Mahyuddin, M.H., Tanaka, T., Staykov, A., Shiota, Y., Yoshizawa, K. Dioxygen Activation on Cu-MOR Zeolite: Theoretical Insights into the Formation of Cu₂O and Cu₃O₃ Active Species // *Inorganic Chemistry*. – 2018. – Vol. 57. – № 16. – P. 10146–10152.
580. Oda, A., Torigoe, H., Itadani, A., Ohkubo, T., Yumura, T., Kobayashi, H., Kuroda, Y. Mechanism of CH₄ Activation on a Monomeric Zn²⁺-Ion Exchanged in MFI-Type Zeolite with a Specific Al Arrangement: Similarity to the Activation Site for H₂ // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2013. – Vol. 117. – № 38. – P. 19525–19534.
581. Montejo-Valencia, B.D., Pagan-Torres, Y.J., Martinez-Inesta, M.M., Curet-Arana, M.C. Density Functional Theory (DFT) Study To Unravel the Catalytic Properties of M-Exchanged MFI, (M = Be, Co, Cu, Mg, Mn, Zn) for the Conversion of Methane and Carbon Dioxide to Acetic Acid // *ACS Catalysis*. – 2017. – Vol. 7. – № 10. – P. 6719–6728.
582. Breitmaier, E., Voelter, W. *Carbon-13 NMR Spectroscopy: High-Resolution Methods and Applications in Organic and Biochemistry*. – New York: VCH, 1990. – 515 p.
583. Tomkins, P., Ranocchiari, M., van Bokhoven, J.A. Direct Conversion of Methane to Methanol under Mild Conditions over Cu-Zeolites and beyond // *Accounts of Chemical Research*. – 2017. – Vol. 50. – № 2. – P. 418–425.
584. Smeets, P.J., Hadt, R.G., Woertink, J.S., Vanelder, P., Schoonheydt, R.A., Sels, B.F., Solomon, E.I. Oxygen Precursor to the Reactive Intermediate in Methanol Synthesis by Cu-ZSM-5 // *Journal of the American Chemical Society*. – 2010. – Vol. 132. – № 42. – P. 14736–14738.
585. Labinger, J.A. Comment on “Selective Anaerobic Oxidation of Methane Enables Direct Synthesis of Methanol” // *Science*. – 2018. – Vol. 359. – № 6377. – P. 4968.
586. Periana, R.A. Comment on “Selective Anaerobic Oxidation of Methane Enables Direct Synthesis of Methanol” // *Science*. – 2017. – Vol. 358. – № 6360. – P. 5970.
587. Heyer, A.J., Ma, J., Plessers, D., Braun, A., Bols, M.L., Rhoda, H.M., Schoonheydt, R.A., Sels, B.F., Solomon, E.I. Spectroscopic Investigation of the Role of Water in Copper Zeolite Methane Oxidation // *Journal of the American Chemical Society*. – 2024. – Vol. 146. – № 31. – P. 21208–21213.
588. Pappas, D.K., Borfecchia, E., Dyballa, M., Pankin, I.A., Lomachenko, K.A., Martini, A., Signorile, M., Teketel, S., Arstad, B., Berlier, G., Lamberti, C., Bordiga, S., Olsbye, U., Lillerud, K.P.,

- Svelle, S., Beato, P. Methane to Methanol: Structure–Activity Relationships for Cu-CHA // Journal of the American Chemical Society. – 2017. – Vol. 139. – № 42. – P. 14961–14975.
589. Brezicki, G., Kammert, J.D., Gunnoe, T.B., Paolucci, C., Davis, R.J. Insights into the Speciation of Cu in the Cu-H-Mordenite Catalyst for the Oxidation of Methane to Methanol // ACS Catalysis. – 2019. – Vol. 9. – № 6. – P. 5308–5319.
590. Borfecchia, E., Pappas, D.K., Dyballa, M., Lomachenko, K.A., Negri, C., Signorile, M., Berlier, G. Evolution of Active Sites during Selective Oxidation of Methane to Methanol over Cu-CHA and Cu-MOR Zeolites as Monitored by Operando XAS // Catalysis Today. – 2019. – Vol. 333. – P. 17–27.
591. Alayon, E.M.C., Nachtegaal, M., Bodi, A., van Bokhoven, J.A. Reaction Conditions of Methane-to-Methanol Conversion Affect the Structure of Active Copper Sites // ACS Catalysis. – 2014. – Vol. 4. – № 1. – P. 16–22.
592. Dyballa, M., Thorshaug, K., Pappas, D.K., Borfecchia, E., Kvande, K., Bordiga, S., Berlier, G., Lazzarini, A., Olsbye, U., Beato, P., Svelle, S., Arstad, B. Zeolite Surface Methoxy Groups as Key Intermediates in the Stepwise Conversion of Methane to Methanol // ChemCatChem. – 2019. – Vol. 11. – № 20. – P. 5022–5026.
593. Wu, J.-F., Gao, X.-D., Wu, L.-M., Wang, W.D., Yu, S.-M., Bai, S. Mechanistic Insights on the Direct Conversion of Methane into Methanol over Cu/Na-ZSM-5 Zeolite: Evidence from EPR and Solid-State NMR // ACS Catalysis. – 2019. – Vol. 9. – № 9. – P. 8677–8681.
594. Sushkevich, V.L., van Bokhoven, J.A. Methane-to-Methanol: Activity Descriptors in Copper-Exchanged Zeolites for the Rational Design of Materials // ACS Catalysis. – 2019. – Vol. 9. – № 7. – P. 6293–6304.
595. Huang, Y., Baker, R.W., Vane, L.M. Low-Energy Distillation-Membrane Separation Process // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2010. – Vol. 49. – № 8. – P. 3760–3768.
596. Liang, K., Li, W., Luo, H., Xia, M., Xu, C. Energy-Efficient Extractive Distillation Process by Combining Preconcentration Column and Entrainer Recovery Column // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2014. – Vol. 53. – № 17. – P. 7121–7131.
597. He, P., Gatip, R., Yung, M., Zeng, H.B., Song, H. Co-Aromatization of Olefin and Methane over Ag-Ga/ZSM-5 Catalyst at Low Temperature // Applied Catalysis B: Environmental. – 2017. – Vol. 211. – P. 275–288.
598. Hu, P., Nakamura, K., Matsubara, H., Iyoki, K., Yanaba, Y., Okumura, K., Okubo, T., Katada, N., Wakihara, T. Comparative Study of Direct Methylation of Benzene with Methane on Cobalt-Exchanged ZSM-5 and ZSM-11 Zeolites // Applied Catalysis A: General. – 2020. – Vol. 601. – P. 117661.
599. Wang, X.M., Xu, J., Qi, G.D., Li, B.J., Wang, C., Deng, F. Alkylation of Benzene with Methane over ZnZSM-5 Zeolites Studied with Solid-State NMR Spectroscopy // Journal of Physical Chemistry C. – 2013. – Vol. 117. – № 8. – P. 4018–4023.

600. Wen, F.L., Zhang, J., Chen, Z.Y., Zhou, Z.Q., Liu, H.C., Zhu, W.L., Liu, Z.M. Coupling Conversion of Methane with Carbon Monoxide via Carbonylation over Zn/HZSM-5 Catalysts // *Catalysis Science & Technology*. – 2021. – Vol. 11. – № 4. – P. 1358–1364.
601. Wu, J.F., Wang, W.D., Xu, J., Deng, F., Wang, W. Reactivity of C₁ Surface Species Formed in Methane Activation on Zn-Modified H-ZSM-5 Zeolite // *Chemistry - A European Journal*. – 2010. – Vol. 16. – № 47. – P. 14016–14025.
602. Ivanova, I.I., Corma, A. Surface Species Formed and Their Reactivity During the Alkylation of Toluene by Methanol and Dimethyl Ether on Zeolites as Determined by In Situ ¹³C MAS NMR // *Journal of Physical Chemistry B*. – 1997. – Vol. 101. – № 4. – P. 547–551.
603. Svelle, S., Visur, M., Olsbye, U., Saepurahman, Bjørgen, M. Mechanistic Aspects of the Zeolite Catalyzed Methylation of Alkenes and Aromatics with Methanol: A Review // *Topics in Catalysis*. – 2011. – Vol. 54. – № 13. – P. 897–906.
604. Van der Mynsbrugge, J., Visur, M., Olsbye, U., Beato, P., Bjørgen, M., Van Speybroeck, V., Svelle, S. Methylation of Benzene by Methanol: Single-Site Kinetics over H-ZSM-5 and H-Beta Zeolite Catalysts // *Journal of Catalysis*. – 2012. – Vol. 292. – P. 201–212.
605. Wen, Z., Zhu, H., Zhu, X. Density Functional Theory Study of the Zeolite-Catalyzed Methylation of Benzene with Methanol // *Catalysis Letters*. – 2020. – Vol. 150. – № 1. – P. 21–30.
606. Rasmussen, D.B., Christensen, J.M., Temel, B., Studt, F., Moses, P.G., Rossmeisl, J., Riisager, A., Jensen, A.D. Ketene as a Reaction Intermediate in the Carbonylation of Dimethyl Ether to Methyl Acetate over Mordenite // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2015. – Vol. 54. – № 25. – P. 7261–7264.
607. Chen, W., Li, G., Yi, X., Day, S.J., Tarach, K.A., Liu, Z., Liu, S.-B., Edman Tsang, S.C., Góra-Marek, K., Zheng, A. Molecular Understanding of the Catalytic Consequence of Ketene Intermediates under Confinement // *Journal of the American Chemical Society*. – 2021. – Vol. 143. – № 37. – P. 15440–15452.
608. Yuan, Y., Lobo, R.F. Zinc Speciation and Propane Dehydrogenation in Zn/H-ZSM-5 Catalysts // *ACS Catalysis*. – 2023. – Vol. 13. – № 7. – P. 4971–4984.
609. Shah, M.A., Raynes, S., Apperley, D.C., Taylor, R.A. Framework Effects on Activation and Functionalisation of Methane in Zinc-Exchanged Zeolites // *ChemPhysChem*. – 2020. – Vol. 21. – № 7. – P. 673–679.
610. Chen, Y., Gong, K., Jiao, F., Pan, X., Hou, G., Si, R., Bao, X. C–C Bond Formation in Syngas Conversion over Zinc Sites Grafted on ZSM-5 Zeolite // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2020. – Vol. 59. – № 16. – P. 6529–6534.

611. Liang, T.Y., Toghiani, H., Xiang, Y.Z. Transient Kinetic Study of Ethane and Ethylene Aromatization over Zinc-Exchanged HZSM-5 Catalyst // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2018. – Vol. 57. – № 45. – P. 15301–15309.
612. Bonnin, A., Comparot, J.D., Pouilloux, Y., Coupard, V., Uzio, D., Pinard, L. Mechanisms of Aromatization of Dilute Ethylene on HZSM-5 and on Zn/HZSM-5 Catalysts // Applied Catalysis A: General. – 2021. – Vol. 611. – P. 117974.
613. Zhang, B.Q., Zhu, X.S., Gao, J., Zhu, Y.L., Ma, W.H. Zn Modification of Beta Zeolite: Effect on Acid Sites and Propylene Oxide Rearrangement // Chemical Physics. – 2020. – Vol. 539. – P. 110983.
614. Pan, T., Wu, Z.J., Zhou, K.Y. In Situ Incorporation of Zn into Hierarchical ZSM-5 Zeolites for Olefin Hydroisomerization // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2020. – Vol. 59. – № 27. – P. 12371–12380.
615. Mahyuddin, M.H., Tanaka, S., Shiota, Y., Yoshizawa, K. Room-Temperature Activation of Methane and Direct Formations of Acetic Acid and Methanol on Zn-ZSM-5 Zeolite: A Mechanistic DFT Study // Bulletin of the Chemical Society of Japan. – 2020. – Vol. 93. – № 3. – P. 345–354.
616. Fleury, G., Roeffaers, M.B.J. Resolving the Acid Site Distribution in Zn-Exchanged ZSM-5 with Stimulated Raman Scattering Microscopy // Catalysts. – 2020. – Vol. 10. – № 11. – P. 1331.
617. Chen, C., Hu, Z.P., Ren, J.T., Zhang, S., Wang, Z., Yuan, Z.Y. ZnO Supported on High-Silica HZSM-5 as Efficient Catalysts for Direct Dehydrogenation of Propane to Propylene // Molecular Catalysis. – 2019. – Vol. 476. – P. 110508.
618. Liu, J., He, N., Zhou, W., Lin, L., Liu, G., Liu, C., Wang, J., Xin, Q., Xiong, G., Guo, H. Isobutane Aromatization Over a Complete Lewis Acid Zn/HZSM-5 Zeolite Catalyst: Performance and Mechanism // Catalysis Science & Technology. – 2018. – Vol. 8. – № 16. – P. 4018–4029.
619. Li, Q.Y., He, P., Jarvis, J., Bhattacharya, A., Mao, X.H., Wang, A.G., Bernard, G.M., Michaelis, V.K., Zeng, H.B., Liu, L.J., Song, H. Catalytic Co-Aromatization of Methane and Heptane as an Alkane Model Compound over Zn-Ga/ZSM-5: A Mechanistic Study // Applied Catalysis B: Environmental. – 2018. – Vol. 236. – P. 13–24.
620. Liu, J.F., Liu, Y., Peng, L.F. Aromatization of Methane by Using Propane as Co-Reactant over Cobalt and Zinc-Impregnated HZSM-5 Catalysts // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2008. – Vol. 280. – P. 7–15.
621. Echevsky, G.V., Kodenev, E.G., Kikhtyanin, O.V., Parmon, V.N. Direct Insertion of Methane into C₃–C₄ Paraffins over Zeolite Catalysts: A Start to the Development of New One-Step Catalytic Processes for the Gas-to-Liquid Transformation // Applied Catalysis A: General. – 2004. – Vol. 258. – P. 159–171.
622. Anunziata, O.A., Eimer, G.A., Pierella, L.B. Catalytic Conversion of Natural Gas with Added Ethane and LPG over Zn-ZSM-11 // Applied Catalysis A: General. – 2000. – Vol. 190. – № 1-2. – P. 169–176.

623. Anunziata, O.A., Mercado, G.G. Methane Transformation Using Light Gasoline as Co-Reactant over Zn/H-ZSM-11 // *Catalysis Letters.* – 2006. – Vol. 107. – № 1-2. – P. 111–116.
624. Anunziata, O.A., Mercado, G.G., Pierella, L.B. Improvement of Methane Activation Using n-Hexane as Co-Reactant over Zn/HZSM-11 Zeolite // *Catalysis Communications.* – 2004. – Vol. 5. – № 8. – P. 401–405.
625. Anunziata, O.A., González Mercado, G.V., Pierella, L.B. Catalytic Activation of Methane Using n-Pentane as Co-Reactant over Zn/H-ZSM-11 Zeolite // *Catalysis Letters.* – 2003. – Vol. 87. – № 3-4. – P. 167–171.
626. Choudhary, V.R., Mondal, K.C., Mulla, S.A.R. Simultaneous Conversion of Methane and Methanol into Gasoline over Bifunctional Ga-, Zn-, In-, and/or Mo-Modified ZSM-5 Zeolites // *Angewandte Chemie International Edition.* – 2005. – Vol. 44. – № 28. – P. 4381–4385.
627. Wang, X.M., Qi, G.D., Xu, J., Li, B.J., Wang, C., Deng, F. NMR-Spectroscopic Evidence of Intermediate-Dependent Pathways for Acetic Acid Formation from Methane and Carbon Monoxide over a ZnZSM-5 Zeolite Catalyst // *Angewandte Chemie International Edition.* – 2012. – Vol. 51. – № 16. – P. 3850–3853.
628. Kharasch, M.S., Reimuth, O. Grignard Reactions of Nonmetallic Substances // *Journal of the American Chemical Society.* – 1955. – Vol. 77. – № 10. – P. 2917.
629. Abraham, M.H. Organometallic Compounds. Part I. The Autoxidation of Dialkylzincs // *Journal of the Chemical Society.* – 1960. – P. 4130–4135.
630. Hock, H., Kropf, H., Ernst, F. Zum Mechanismus der Autoxydation Metallorganischer Verbindungen // *Angewandte Chemie.* – 1959. – Vol. 71. – № 17. – P. 541–545.
631. Bosacek, V. Formation of Surface-Bonded Methoxy Groups in the Sorption of Methanol and Methyl Iodide on Zeolite Studied by ^{13}C MAS NMR Spectroscopy // *Journal of Physical Chemistry.* – 1993. – Vol. 97. – № 41. – P. 10732–10737.
632. Jiang, Y., Hunger, M., Wang, W. On the Reactivity of Surface Methoxy Species in Acidic Zeolites // *Journal of the American Chemical Society.* – 2006. – Vol. 128. – № 35. – P. 11679–11692.
633. Zhang, H.L., Zheng, A.M., Yu, H.G., Li, S.H., Lu, X., Deng, F. Formation, Location, and Photocatalytic Reactivity of Methoxy Species on Keggin 12-H₃PW₁₂O₄₀: A Joint Solid-State NMR Spectroscopy and DFT Calculation Study // *Journal of Physical Chemistry C.* – 2008. – Vol. 112. – № 40. – P. 15765–15770.
634. Luzgin, M.V., Kazantsev, M.S., Wang, W., Stepanov, A.G. Reactivity of Methoxy Species toward CO on Keggin 12-H₃PW₁₂O₄₀: A Study with Solid State NMR // *Journal of Physical Chemistry C.* – 2009. – Vol. 113. – № 45. – P. 19639–19644.

635. Lazo, N.D., Murray, D.K., Kieke, M.L., Haw, J.F. In Situ Carbon-13 Solid-State NMR Study of the Cu/ZnO/Al₂O₃ Methanol Synthesis Catalyst // Journal of the American Chemical Society. – 1992. – Vol. 114. – № 22. – P. 8552–8559.
636. Duncan, T.M., Vaughan, R.W. The Adsorption of Formic Acid on Y Zeolites: A Multiple-Pulse Nuclear Magnetic Resonance Study // Journal of Catalysis. – 1981. – Vol. 67. – P. 49–70.
637. Luzgin, M.V., Stepanov, A.G., Sassi, A., Sommer, J. Formation of Carboxylic Acids from Small Alkanes in Zeolite H-ZSM-5 // Chemistry - A European Journal. – 2000. – Vol. 6. – № 13. – P. 2368–2376.
638. Haw, J.F., Xu, T. NMR Studies of Solid Acidity // Advances in Catalysis. – 1998. – Vol. 42. – P. 115–180.
639. Kazantsev, M.S., Luzgin, M.V., Stepanov, A.G. Carbonylation of Dimethyl Ether with CO on Solid 12-Tungstophosphoric Acid: In Situ Magic Angle Spinning NMR Monitoring of the Reaction Kinetics // Journal of Physical Chemistry C. – 2013. – Vol. 117. – № 21. – P. 11168–11175.
640. Luzgin, M.V., Rogov, V.A., Shmachkova, V.P., Kotsarenko, N.S., Stepanov, A.G. Methane Carbonylation with CO on Sulfated Zirconia: Evidence from Solid-state NMR for the Selective Formation of Acetic Acid // Journal of Physical Chemistry C. – 2007. – Vol. 111. – № 28. – P. 10624–10629.
641. Gibson, H.W. The Chemistry of Formic Acid and Its Simple Derivatives // Chemical Reviews. – 1969. – Vol. 69. – № 5. – P. 673–692.
642. Bawn, C.E.H., Williamson, J.B. The Oxidation of Acetaldehyde in Solution. Part II.—Kinetics and Mechanism of the Formation of Peracetic Acid // Transactions of the Faraday Society. – 1951. – Vol. 47. – P. 735–743.
643. Yakerson, V.I., Vasina, T.V., Lafer, L.I., Sytnyk, V.P., Dykh , G.L., Mokhov, A.V., Bragin, O.V., Minachev, K.M. The Properties of Zinc and Gallium Containing Pentasils – the Catalysts for the Aromatization of Lower Alkanes // Catalysis Letters. – 1989. – Vol. 3. – P. 339–345.
644. Smieskova, A., Rojasova, E., Hudec, P., Sabo, L. Aromatization of Light Alkanes over ZSM-5 Catalysts. Influence of the Particle Properties of the Zeolite // Applied Catalysis A: General. – 2004. – Vol. 268. – P. 235–240.
645. Kazansky, V.B., Borovkov, V.Y., Serikh, A.I., van Santen, R.A., Anderson, B.G. Nature of the Sites of Dissociative Adsorption of Dihydrogen and Light Paraffins in ZnHZSM-5 Zeolite Prepared by Incipient Wetness Impregnation // Catalysis Letters. – 2000. – Vol. 66. – № 1-2. – P. 39–47.
646. Khatamian, M., Alaji, Z., Khandar, A.A. Synthesis and Characterization of Polycrystalline ZnO/HZSM-5 Nanocomposites // Journal of the Iranian Chemical Society. – 2011. – Vol. 8. – № Suppl. – P. S44–S54.

647. Chen, J., Feng, Z., Ying, P., Li, C. ZnO Clusters Encapsulated inside Micropores of Zeolites Studied by UV Raman and Laser-Induced Luminescence Spectroscopies // Journal of Physical Chemistry B. – 2004. – Vol. 108. – № 34. – P. 12669–12676.
648. Kazansky, V.B., Serykh, A.I. Unusual Localization of Zinc Cations in MFI Zeolites Modified by Different Ways of Preparation // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2004. – Vol. 6. – № 13. – P. 3760–3764.
649. Kazansky, V.B., Serykh, A.I., Anderson, B.G., van Santen, R.A. The Sites of Molecular and Dissociative Hydrogen Adsorption in Highsilica Zeolites Modified with Zinc Ions. III DRIFT Study of H₂ Adsorption by the Zeolites with Different Zinc Content and Si/Al Ratios in the Framework // Catalysis Letters. – 2003. – Vol. 88. – № 3-4. – P. 211–217.
650. Kazansky, V.B. Localization of Bivalent Transition Metal Ions in High-Silica Zeolites with the Very Broad Range of Si/Al Ratios in the Framework Probed by Low Temperature H₂ Adsorption // Journal of Catalysis. – 2003. – Vol. 216. – № 1-2. – P. 192–202.
651. Kazansky, V.B., Pidko, E.A. Intensities of IR Stretching Bands as a Criterion of Polarization and Initial Chemical Activation of Adsorbed Molecules in Acid Catalysis. Ethane Adsorption and Dehydrogenation by Zinc Ions in ZnZSM-5 Zeolite // Journal of Physical Chemistry B. – 2005. – Vol. 109. – № 6. – P. 2103–2108.
652. Bourgeat-Lami, E., Massiani, P., DiRenzo, F., Espiau, P., Fajula, F., Courieres, T.D. Study of The State of Aluminum in Zeolite-Beta // Applied Catalysis. – 1991. – Vol. 72. – № 1. – P. 139–152.
653. Zecchina, A., Bordiga, S., Spoto, G., Scarano, D., Petrini, G., Leofanti, G., Padovan, M., Arean, C.O. Low-Temperature Fourier-Transform Infrared Investigation of the Interaction of CO with Nanosized ZSM5 and Silicalite // Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions. – 1992. – Vol. 88. – № 19. – P. 2959–2969.
654. Jia, C., Massiani, P., Barthomeuf, D. Characterization by Infrared and Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopies of Calcined Beta Zeolite // Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions. – 1993. – Vol. 89. – № 19. – P. 3659–3665.
655. Kiricsi, I., Flego, C., Pazzuconi, G., Parker, W.O., Millini, R., Perego, C., Bellussi, G. Progress Toward Understanding Zeolite Beta Acidity – an Ir and Al-27 Nmr Spectroscopic Study // Journal of Physical Chemistry. – 1994. – Vol. 98. – № 17. – P. 4627–4634.
656. Kunkeler, P.J., Zuurdeeg, B.J., van der Waal, J.C., van Bokhoven, J.A., Koningsberger, D.C., van Bekkum, H. Zeolite Beta: The Relationship Between Calcination Procedure, Aluminum Configuration, and Lewis Acidity // Journal of Catalysis. – 1998. – Vol. 180. – № 2. – P. 234–244.
657. Paze, C., Bordiga, S., Lamberti, C., Salvalaggio, M., Zecchina, A. Acidic Properties of H-beta Zeolite As Probed by Bases with Proton Affinity in the 118-204 kcal mol⁻¹ Range: A FTIR Investigation // Journal of Physical Chemistry B. – 1997. – Vol. 101. – № 24. – P. 4740–4751.

658. Deng, F., Yue, Y., Ye, C.H. Observation of Nonframework Al Species in Zeolite Beta by Solid-State NMR Spectroscopy // Journal of Physical Chemistry B. – 1998. – Vol. 102. – № 27. – P. 5252–5256.
659. Paze, C., Zecchina, A., Spera, S., Cosma, A., Merlo, E., Spano, G., Girotti, G. Comparative IR and ^1H MAS NMR Study of Adsorption of CD_3CN on Zeolite H-beta: Evidence of the Presence of Two Families of Bridged Bronsted Sites // Physical Chemistry Chemical Physics. – 1999. – Vol. 1. – № 10. – P. 2627–2629.
660. Li, C., Xin, Q. FT-IR Spectroscopic Investigation of Methane Adsorption on Cerium Oxide // Journal of Physical Chemistry. – 1992. – Vol. 96. – № 19. – P. 7714–7718.
661. Davydov, A.A., Budneva, A.A. Study of Hydrocarbon Adsorption on Oxide Catalysts by IR Spectroscopy. XX. Deffuse-Reflectance Spectra of Paraffins Adsorbed on Simple Oxide // Kinetics and Catalysis. – 1995. – Vol. 5. – P. 719–724.
662. Pierella, L.B., Eimer, G.A., Anunziata, O.A. Methane Transformation into Aromatic Hydrocarbons by Activation with Ethane over Zn-ZSM-11 Zeolite // Studies in Surface Science and Catalysis. – 1998. – Vol. 119. – P. 235–240.
663. Simonnin, M.-P., Xie, H.-Q., Terrier, F., Lelievre, J., Farrell, P.G. Structure and Conformation of Polynitrodiphenyl Methanes and Related Carbanions // Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2. – 1989. – P. 1553–1558.
664. Sullivan, R.F., Egan, C.J., Langlois, G.E., Sieg, R.P. A New Reaction that Occurs in the Hydrocracking of Certain Aromatic Hydrocarbons // Journal of the American Chemical Society. – 1961. – Vol. 83. – № 5. – P. 1156–1160.
665. Li, G.N., Pidko, E.A. The Nature and Catalytic Function of Cation Sites in Zeolites: a Computational Perspective // ChemCatChem. – 2019. – Vol. 11. – № 1. – P. 134–156.
666. Olah, G.A. Friedel-Crafts Chemistry. – New York: Wiley & Sons, 1973. – 581 p.
667. Stephan, D.W. Frustrated Lewis Pairs: From Concept to Catalysis // Accounts of Chemical Research. – 2015. – Vol. 48. – № 2. – P. 306–316.
668. Fontaine, F.G., Stephan, D.W. On the Concept of Frustrated Lewis Pairs // Philosophical Transactions of the Royal Society a-Mathematical Physical and Engineering Sciences. – 2017. – Vol. 375. – № 2101.
669. Albarracin-Suazo, S.C., Pagan-Torres, Y.J., Curet-Arana, M.C. DFT Study on the Effect of Aluminum Position in Zn-Exchanged MFI on Methane Activation // Journal of Physical Chemistry C. – 2019. – Vol. 123. – № 26. – P. 16164–16171.
670. Pidko, E.A., van Santen, R.A. Structure–Reactivity Relationship for Catalytic Activity of Gallium Oxide and Sulfide Clusters in Zeolite // Journal of Physical Chemistry C. – 2009. – Vol. 113. – № 11. – P. 4246–4249.

671. Chu, C.Q., Zhao, Y.H., Li, S.G., Sun, Y.H. Correlation Between the Acid-Base Properties of the La₂O₃ Catalyst and Its Methane Reactivity // *Physical Chemistry Chemical Physics.* – 2016. – Vol. 18. – № 24. – P. 16509–16517.
672. Cardona-Martinez, N., Dumesic, J.A., Applications of Adsorption Microcalorimetry to the Study of Heterogeneous Catalysis // *Advances in Catalysis* Academic Press, 1992. – P. 149–244.
673. Kumashiro, R., Fujie, K., Kondo, A., Mori, T., Nagao, M., Kobayashi, H., Kuroda, Y. Development of a New Analysis Method Evaluating Adsorption Energies for the Respective Ion-Exchanged Sites on Alkali-Metal Ion-Exchanged ZSM-5 Utilizing CO as a Probe Molecule: IR-Spectroscopic and Calorimetric Studies Combined with a DFT Method // *Physical Chemistry Chemical Physics.* – 2009. – Vol. 11. – № 25. – P. 5041–5051.
674. Kustov, L.M., Kazanskii, V.B., Beran, S., Kubelkova, L., Jiru, P. Adsorption of Carbon Monoxide on ZSM-5 Zeolites: Infrared Spectroscopic Study and Quantum-Chemical Calculations // *The Journal of Physical Chemistry.* – 1987. – Vol. 91. – № 20. – P. 5247–5251.
675. Pelmenschikov, A.G., van Santen, R.A., Janchen, J., Meijer, E. CD₃CN as a Probe of Lewis and Bronsted Acidity of Zeolites // *Journal of Physical Chemistry.* – 1993. – Vol. 97. – № 42. – P. 11071–11074.
676. Gunther, W.R., Michaelis, V.K., Griffin, R.G., Roman-Leshkov, Y. Interrogating the Lewis Acidity of Metal Sites in Beta Zeolites with N-15 Pyridine Adsorption Coupled with MAS NMR Spectroscopy // *Journal of Physical Chemistry C.* – 2016. – Vol. 120. – № 50. – P. 28533–28544.
677. Kucera, J., Nachtigall, P., Kotrla, J., Kosova, G., Cejka, J. Pyrrole as a Probe Molecule for Characterization of Basic Sites in ZSM-5: A Combined FTIR Spectroscopy and Computational Study // *Journal of Physical Chemistry B.* – 2004. – Vol. 108. – № 41. – P. 16012–16022.
678. Mudrakovskii, I.L., Mastikhin, V.M., Bogdanchikova, N.E., Khasin, A.V. Nature of Ethylene Complexes on the Surface of Ag/SiO₂ as Evidenced by ¹³C NMR Data // *Reaction Kinetics and Catalysis Letters.* – 1987. – Vol. 34. – № 1. – P. 185–190.
679. Plischke, J.K., Benesi, A.J., Vannice, M.A. A ¹³C NMR Study of Ethylene Adsorbed on Reduced and Oxygen-Covered Ag Surfaces // *Journal of Catalysis.* – 1992. – Vol. 138. – P. 223–239.
680. Derouane, E.G., Gilson, J.-P., Nagy, J.B. Adsorption and Conversion of Ethylene on H-ZSM-5 Zeolite Studied by ¹³C NMR Spectroscopy // *Journal of Molecular Catalysis.* – 1981. – Vol. 10. – № 3. – P. 331–340.
681. van den Berg, J.P., Wolthuizen, J.P., Clague, A.D.H., Hays, G.R., Huis, R., van Hooff, J.H.C. Low-Temperature Oligomerization of Small Olefins on Zeolite H-ZSM-5. An Investigation with High-Resolution Solid-State ¹³C-NMR // *Journal of Catalysis.* – 1983. – Vol. 80. – № 1. – P. 130–138.

682. Datema, K.P., Novak, A.K., van Braam Houckgeest, J., Wielers, A.F.H. In-situ ^{13}C Magic-Angle-Spinning NMR Measurements of the Conversion of Ethene to Aliphatic Hydrocarbons over Structurally Different Zeolites // Catalysis Letters. – 1991. – Vol. 11. – № 3-6. – P. 267–276.
683. Stepanov, A.G., Zudin, V.N., Zamaraev, K.I. Two Dimensional J-Resolved ^{13}C Solid-State NMR Analysis of the Products of Ethylene Conversion on Zeolite H-ZSM-5 // Solid State Nuclear Magnetic Resonance. – 1993. – Vol. 2. – № 1-2. – P. 89–93.
684. Bergbreiter, D.E., Lynch, T.J., Shimazu, S. Nuclear Magnetic Resonance Studies of Methylsilver(I) Complexes // Organometallics. – 1983. – Vol. 2. – № 10. – P. 1354–1359.
685. Wang, W., Hunger, M. Reactivity of Surface Alkoxy Species on Acidic Zeolite Catalysts // Accounts of Chemical Research. – 2008. – Vol. 41. – № 8. – P. 895–904.
686. Wang, W., Jiao, J., Jiang, Y.J., Ray, S.S., Hunger, M. Formation and Decomposition of Surface Ethoxy Species on Acidic Zeolite Y // ChemPhysChem. – 2005. – Vol. 6. – № 8. – P. 1467–1469.
687. Blümel, J. Reactions of Ethoxysilanes with Silica: A Solid-State NMR Study // Journal of the American Chemical Society. – 1995. – Vol. 117. – P. 2112–2113.
688. Visonà, P., Benetello, F., Rossetto, G., Zanella, P., Traldi, P. Synthesis, Mass Spectrometry and NMR Spectroscopy Studies of the $(\text{CH}_3)_2\text{In}(\text{C}_2\text{H}_5)$ System: X-ray Crystal Structure of a Diphosphine-Bridged Complex // Journal of Organometallic Chemistry. – 1996. – Vol. 511. – P. 59–65.
689. Uhl, W., Abel, T., Hepp, A., Grimme, S., Steinmetz, M. Different Reactivity Patterns in the Reactions of the Homologous Trimethylelement Compounds EMe_3 ($\text{E} = \text{Al, Ga, In}$) with Methylhydrazine // European Journal of Inorganic Chemistry. – 2008 – № 4. – P. 543–551.
690. Olivieri, A.C. Quadrupolar Effects in the CPMAS NMR Spectra of Spin-1/2 Nuclei // Journal of Magnetic Resonance. – 1989. – Vol. 81. – P. 201–205.
691. Harris, R.K., Olivieri, A.C. Quadrupolar Effects Transferred to Spin-1/2 Magic-Angle Spinning Spectra of Solids // Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. – 1992. – Vol. 24. – № 5. – P. 435–456.
692. Harris, R.K., Olivieri, A.C., Spinning Sideband Analysis for Spin-1/2 Nuclei // Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance – Chichester: John Wiley & Sons, 2002. – P. 141–150.
693. Grondona, P., Olivieri, A.C. Quadrupole Effects in Solid-State NMR Spectra of Spin-½ Nuclei: A Perturbation Approach // Concepts in Magnetic Resonance. – 1993. – Vol. 5. – № 4. – P. 319–339.
694. Xieqing, W., Chaogang, X., Zaiting, L., Genquan, Z., Catalytic Processes for Light Olefin Production // Practical Advances in Petroleum Processing – New York, NY: Springer New York, 2006. – P. 149–168.
695. Rahimi, N., Karimzadeh, R. Catalytic Cracking of Hydrocarbons over Modified ZSM-5 Zeolites to Produce Light Olefins: A Review // Applied Catalysis A: General. – 2011. – Vol. 398. – № 1. – P. 1–17.

696. Jentoft, F.C., Gates, B.C. Solid-Acid-Catalyzed Alkane Cracking Mechanisms: Evidence from Reactions of Small Probe Molecules // Topics in Catalysis. – 1997. – Vol. 4. – № 1-2. – P. 1–13.
697. Bellussi, G., Pollesel, P. Industrial Applications of Zeolite Catalysis: Production and Uses of Light Olefins // Studies in Surface Science and Catalysis. – 2005. – Vol. 158. – P. 1201–1212.
698. Moulijn, J.A., van Diepen, A.E., Kapteijn, F. Catalyst Deactivation: Is It Predictable?: What to Do? // Applied Catalysis A: General. – 2001. – Vol. 212. – № 1. – P. 3–16.
699. Guisnet, M., Gnepp, N.S. Mechanism of Short-Chain Alkane Transformation over Prototypic Zeolites. Alkylation, Disproportionation and Aromatization // Applied Catalysis A: General. – 1996. – Vol. 146. – № 1. – P. 33–64.
700. Wakui, K., Satoh, K., Sawada, G., Shiozawa, K., Matano, K., Suzuki, K., Hayakawa, T., Yoshimura, Y., Murata, K., Mizukami, F. Cracking of n-Butane Over Alkaline Earth-Containing HZSM-5 Catalysts // Catalysis Letters. – 2002. – Vol. 84. – № 3. – P. 259–264.
701. Lu, J., Zhao, Z., Xu, C., Duan, A., Zhang, P. CrHZSM-5 Zeolites – Highly Efficient Catalysts for Catalytic Cracking of Isobutane to Produce Light Olefins // Catalysis Letters. – 2006. – Vol. 109. – № 1. – P. 65–70.
702. Lu, J., Zhao, Z., Xu, C., Zhang, P., Duan, A. FeHZSM-5 Molecular Sieves – Highly Active Catalysts for Catalytic Cracking of Isobutane to Produce Ethylene and Propylene // Catalysis Communications. – 2006. – Vol. 7. – № 4. – P. 199–203.
703. Lu, J., Zhao, Z., Xu, C., Duan, A., Wang, X., Zhang, P. Catalytic Cracking of Isobutane over HZSM-5, FeHZSM-5 and CrHZSM-5 Catalysts with Different SiO₂/Al₂O₃ Ratios // Journal of Porous Materials. – 2008. – Vol. 15. – № 2. – P. 213–220.
704. Han, J., Jiang, G., Han, S., Liu, J., Zhang, Y., Liu, Y., Wang, R., Zhao, Z., Xu, C., Wang, Y., Duan, A., Liu, J., Wei, Y. The Fabrication of Ga₂O₃/ZSM-5 Hollow Fibers for Efficient Catalytic Conversion of n-Butane into Light Olefins and Aromatics // Catalysts. – 2016. – Vol. 6. – № 1. – P. 13.
705. Song, S., Sun, M., Cao, M., Liu, J., Lv, J. Conversion of Isobutane to n-Butane over Bifunctional PtAu-Solid Superacids Catalyst // Chemical Papers. – 2020. – Vol. 74. – № 11. – P. 4057–4066.
706. Osako, K., Nakashiro, K., Ono, Y. The Role of Zinc Cations in the Conversion of Isobutane into Aromatics Over Mechanical Mixtures of ZnO and H-ZSM-5 // Bulletin of the Chemical Society of Japan. – 1993. – Vol. 66. – № 3. – P. 755–759.
707. Ono, Y., Kanae, K. Transformation of Butanes Over ZSM-5 Zeolites. Part 2. - Formation of Aromatic Hydrocarbons Over Zn-ZSM-5 and Ga-ZSM-5 // Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions. – 1991. – Vol. 87. – № 4. – P. 669–675.
708. Hou, X., Qiu, Y., Yuan, E., Zhang, X., Liu, G. SO₄²⁻/TiO₂ Promotion on HZSM-5 for Catalytic Cracking of Paraffin // Applied Catalysis A: General. – 2017. – Vol. 537. – P. 12–23.

709. Wakui, K., Satoh, K.-i., Sawada, G., Shiozawa, K., Matano, K.-i., Suzuki, K., Hayakawa, T., Murata, K., Yoshimura, Y., Mizukami, F., Catalytic Cracking of n-Butane over Rare Earth — Loaded HZSM-5 Catalysts // Studies in Surface Science and Catalysis – Amsterdam: Elsevier, 1999. – P. 449–456.
710. Wakui, K., Satoh, K., Sawada, G., Shiozawa, K., Matano, K., Suzuki, K., Hayakawa, T., Yoshimura, Y., Murata, K., Mizukami, F. Dehydrogenative Cracking of n-Butane Using Double-Stage Reaction // Applied Catalysis A: General. – 2002. – Vol. 230. – № 1. – P. 195–202.
711. Xiaoning, W., Zhen, Z., Chunming, X., Aijun, D., Li, Z., Guiyuan, J. Effects of Light Rare Earth on Acidity and Catalytic Performance of HZSM-5 Zeolite for Catalytic Cracking of Butane to Light Olefins // Journal of Rare Earths. – 2007. – Vol. 25. – № 3. – P. 321–328.
712. Jiang, G., Zhang, L., Zhao, Z., Zhou, X., Duan, A., Xu, C., Gao, J. Highly Effective P-Modified HZSM-5 Catalyst for the Cracking of C₄ Alkanes to Produce Light Olefins // Applied Catalysis A: General. – 2008. – Vol. 340. – № 2. – P. 176–182.
713. Liu, D., Cao, L., Zhang, G., Zhao, L., Gao, J., Xu, C. Catalytic Conversion of Light Alkanes to Aromatics by Metal-Containing HZSM-5 Zeolite Catalysts—A Review // Fuel Processing Technology. – 2021. – Vol. 216. – P. 106770.
714. Guisnet, M., Gnepp, N.S. Aromatization of Propane over GaHMFI Catalysts. Reaction Scheme, Nature of the Dehydrogenating Species and Mode of Coke Formation // Catalysis Today. – 1996. – Vol. 31. – № 3-4. – P. 275–292.
715. Fu, Z., Yin, D., Yang, Y., Guo, X. Characterization of Modified ZSM-5 Catalyst for Propane Aromatization Prepared by a Solid State Reaction // Applied Catalysis A: General. – 1995. – Vol. 124. – P. 59–71.
716. Biscardi, J.A., Iglesia, E. Non-oxidative Reactions of Propane on Zn/Na-ZSM5 // Physical Chemistry Chemical Physics. – 1999. – Vol. 1. – P. 5753–5759.
717. Sun, Y.P., Brown, T.C. Catalytic Cracking, Dehydrogenation, and Aromatization of Isobutane over Ga/HZSM-5 and Zn/HZSM-5 at Low Pressures // International Journal of Chemical Kinetics. – 2002. – Vol. 34. – № 8. – P. 467–480.
718. Ono, Y., Nakatani, H., Kitagawa, H., Suzuki, E. The Role of Metal Cations in the Transformation of Lower Alkanes into Aromatic Hydrocarbons // Studies in Surface Science and Catalysis. – 1989. – Vol. 44. – P. 279–290.
719. Ono, Y., Osako, K., Yamawaki, M., Nakashiro, K. Mechanism of the Activation of Butanes and Pentanes over ZSM-5 Zeolites // Studies in Surface Science and Catalysis. – 1994. – Vol. 83. – P. 303–312.

720. Liu, G., Liu, J., He, N., Miao, C., Wang, J., Xin, Q., Guo, H. Silicalite-1 Zeolite Acidification by Zinc Modification and Its Catalytic Properties for Isobutane Conversion // RSC Advances. – 2018. – Vol. 8. – № 33. – P. 18663–18671.
721. Stepanov, A.G., Arzumanov, S.S., Ernst, H., Freude, D. ^1H MAS NMR Monitoring of the ^{13}C -Labeled Carbon Scrambling for Propane in Zeolite H-ZSM-5 // Chemical Physics Letters. – 2006. – Vol. 420. – № 4–6. – P. 574–576.
722. Randall, J.C. Carbon-13 NMR of Ethylene-1–Olefin Copolymers: Extension to the Short-Chain Branch Distribution in a Low-Density Polyethylene // Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition. – 1973. – Vol. 11. – № 2. – P. 275–287.
723. Couperus, P.A., Clague, A.D.H., van Dongen, J.P.C.M. ^{13}C Chemical Shifts of Some Model Olefins // Organic Magnetic Resonance. – 1976. – Vol. 8. – № 8. – P. 426–431.
724. Wang, C., Chu, Y.Y., Zheng, A.M., Xu, J., Wang, Q., Gao, P., Qi, G.D., Gong, Y.J., Deng, F. New Insight into the Hydrocarbon-Pool Chemistry of the Methanol-to-Olefins Conversion over Zeolite H-ZSM-5 from GC-MS, Solid-State NMR Spectroscopy, and DFT Calculations // Chemistry - A European Journal. – 2014. – Vol. 20. – № 39. – P. 12432–12443.
725. Xiao, D., Xu, S.T., Han, X.W., Bao, X.E., Liu, Z.M., Blanc, F. Direct Structural Identification of Carbenium Ions and Investigation of Host-guest Interaction in the Methanol to Olefins Reaction Obtained by Multinuclear NMR Correlations // Chemical Science. – 2017. – Vol. 8. – № 12. – P. 8309–8314.
726. Jansen, R.H.A.M., Lousberg, R.J.J.C., de Bie, M.J.F. An Additivity Relation for Carbon-13 Chemical Shifts in Substituted Allenes // Recueil Des Travaux Chimiques Des Pays-Bas-Journal of the Royal Netherlands Chemical Society. – 1981. – Vol. 100. – № 3. – P. 85–94.
727. Fleckenstein, J.E., Koszinowski, K. Lithium Organozincate Complexes LiRZnX_2 : Common Species in Organozinc Chemistry // Organometallics. – 2011. – Vol. 30. – № 18. – P. 5018–5026.
728. Hofstee, H.K., Boersma, J., van der Meulen, J.D., van der Kerk, G.J.M. Synthesis and Coordination Properties of ω -Functionally-Substituted Dialkylzinc Compounds // Journal of Organometallic Chemistry. – 1978. – Vol. 153. – № 3. – P. 245–252.
729. Narbeshuber, T.F., Brait, A., Seshan, K., Lercher, J.A. Dehydrogenation of Light Alkanes over Zeolites // Journal of Catalysis. – 1997. – Vol. 172. – № 1. – P. 127–136.
730. Asuquo, R.A., Edermirth, G., Lercher, J.A. n-Butane Isomerization over Acidic Mordenite // Journal of Catalysis. – 1995. – Vol. 155. – № 2. – P. 376–382.
731. Narbeshuber, T.F., Vinek, H., Lercher, J.A. Monomolecular Conversion of Light Alkanes over H-ZSM-5 // Journal of Catalysis. – 1995. – Vol. 157. – № 2. – P. 388–395.
732. Villadsen, J., Michelsen, M.L. Solution of Differential Equation Models by Polynomial Approximation. – Englewood Cliffs, New Jersey: Prentice-Hall, Inc., 1978. – 445 p.

733. Xu, B., Sievers, C., Hong, S.B., Prins, R., van Bokhoven, J.A. Catalytic Activity of Bronsted Acid Sites in Zeolites: Intrinsic Activity, Rate-Limiting Step, and Influence of the Local Structure of the Acid Sites // *Journal of Catalysis*. – 2006. – Vol. 244. – № 2. – P. 163–168.
734. Gounder, R., Iglesia, E. Catalytic Consequences of Spatial Constraints and Acid Site Location for Monomolecular Alkane Activation on Zeolites // *Journal of the American Chemical Society*. – 2009. – Vol. 131. – № 5. – P. 1958–1971.
735. Corbetta, M., Manenti, F., Pirola, C., Tsodikov, M.V., Chistyakov, A.V. Aromatization of Propane: Techno-Economic Analysis by Multiscale "Kinetics-to-Process" Simulation // *Computers & Chemical Engineering*. – 2014. – Vol. 71. – P. 457–466.
736. Harris, J.L., Krisko, N., Wang, X.M. Aromatization of Propane over a Zeolite Catalyst in Both a Microreactor and Pilot Plant // *Applied Catalysis A: General*. – 1992. – Vol. 83. – P. 59–74.
737. Ying, L., Zhu, J.J., Cheng, Y.W., Wang, L.J., Li, X. Kinetic Modeling of C₂-C₇ Olefins Interconversion over ZSM-5 Catalyst // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2016. – Vol. 33. – P. 80–90.
738. Jin, F., Fan, Y.C., Yuan, M., Min, F., Wu, G.Y., Ding, Y.G., Froment, G.F. Single-Event Kinetic Modeling of Ethene Oligomerization on ZSM-5 // *Catalysis Today*. – 2018. – Vol. 316. – P. 129–141.
739. Maeno, Z., Yasumura, S., Liu, C., Toyao, T., Kon, K., Nakayama, A., Hasegawa, J.-y., Shimizu, K.-i. Experimental and Theoretical Study of Multinuclear Indium–Oxo Clusters in CHA Zeolite for CH₄ Activation at Room Temperature // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2019. – Vol. 21. – № 25. – P. 13415–13427.
740. Looney, A.G., Cornebise, M., Miller, D., Parkin, G. Synthesis and Reactivity of Zinc and Aluminum Alkyl Derivatives Stabilized by Oxygen Tripod Ligands // *Inorganic Chemistry*. – 1992. – Vol. 31. – № 6. – P. 989–992.
741. Wissing, E., van Gorp, K., Boersma, J., van Koten, G. Influence of Bulky Substituents on the Regioselective Group-Transfer Reactions of Diorganozinc Compounds with N, N'-bis(2,6-Di-Isopropylphenyl)-1,4-Diaza-1,3-Butadiene // *Inorganica Chimica Acta*. – 1994. – Vol. 220. – № 1. – P. 55–61.
742. White, J.L., Lazo, N.D., Richardson, B.R., Haw, J.F. In Situ Solid-State NMR Investigation of Cracking Reactions on Zeolite HY // *Journal of Catalysis*. – 1990. – Vol. 125. – № 1. – P. 260–263.
743. Bryant, R.G., Chacko, V.P., Etter, M.C. Carbon-13 CP/MAS NMR and Crystallographic Investigations of the Structure and Solid-State Transformations of Lead(II) Acetate Trihydrate // *Inorganic Chemistry*. – 1984. – Vol. 23. – № 22. – P. 3580–3584.
744. Ellis, A.V., Wilson, M.A. Carbon Exchange in Hot Alkaline Degradation of Glucose // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2002. – Vol. 67. – № 24. – P. 8469–8474.

745. Houwen, F.P., Dijkema, C., Schoenmakers, C.H.H., Stams, A.J.M., Zehnder, A.J.B. ^{13}C -NMR Study of Propionate Degradation by a Methanogenic Coculture // FEMS Microbiology Letters. – 1987. – Vol. 41. – № 3. – P. 269–274.
746. Couperus, P.A., Clague, A.D.H., van Dongen, J.P.C.M. Carbon-13 Chemical Shifts of Some Model Carboxylic Acids and Esters // Organic Magnetic Resonance. – 1978. – Vol. 11. – № 12. – P. 590–597.
747. Wenig, R.W., Schrader, G.L. In Situ FTIR Study of n-Butane Selective Oxidation to Maleic Anhydride on Vanadium-Phosphorus-Oxygen Catalysts // The Journal of Physical Chemistry. – 1986. – Vol. 90. – № 24. – P. 6480–6488.
748. Aspromonte, S.G., Miró, E.E., Boix, A.V. FTIR Studies of Butane, Toluene and Nitric Oxide Adsorption on Ag Exchanged NaMordenite // Adsorption. – 2012. – Vol. 18. – № 1. – P. 1–12.
749. Kaesz, H.D., Stone, F.G.A. Infra-Red Spectra of Some Vinyl and Ethyl Compounds of Mercury, Cadmium, Zinc, Tin and Phosphorus // Spectrochimica Acta. – 1959. – Vol. 15. – P. 360–377.
750. Deacon, G.B., Green, J.H.S. Vibrational Spectra of Organometallic Compounds—II. Dialkyl- and Diphenyl-Thallium(III) Compounds // Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy. – 1968. – Vol. 24. – № 7. – P. 885–892.
751. Kulkarni, S.C., Patil, D.S. Synthesis and Characterization of Uniform Spherical Shape Nanoparticles of Indium Oxide // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2016. – Vol. 27. – № 4. – P. 3731–3735.
752. Chandradass, J., Bae, D.S., Kim, K.H. A Simple Method to Prepare Indium Oxide Nanoparticles: Structural, Microstructural and Magnetic Properties // Advanced Powder Technology. – 2011. – Vol. 22. – № 3. – P. 370–374.
753. Kukulska-Zajac, E., Góra-Marek, K., Datka, J. IR and TPD Studies of the Reaction of Acetic Acid in Zeolites NaHY // Microporous and Mesoporous Materials. – 2006. – Vol. 96. – № 1. – P. 216–221.
754. Ramos Moita, M.F., Duarte, M.L.T.S., Fausto, R. An Infrared Spectroscopic Study of Crystalline Copper (II) Propionate and Butyrate // Spectroscopy Letters. – 1994. – Vol. 27. – № 10. – P. 1421–1430.
755. Spinner, E., Yang, P., Wong, P., Mantsch, H. The Vibrational-Spectrum of Sodium Propionate $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Na}$, $\text{CH}_3\text{CD}_2\text{CO}_2\text{Na}$, $\text{CD}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Na}$ and $\text{CD}_3\text{CD}_2\text{CO}_2\text{Na}$ in Aqueous-Solution and in the Solid-State // Australian Journal of Chemistry. – 1986. – Vol. 39. – № 3. – P. 475–486.
756. Sourisseau, C., Pasquier, B. Spectres de Vibration et Structures de Composés Allyliques du Sodium, du Lithium et du Magnésium. Application à l'Etude de l'Allyllithium et du Chlorure d'Allylmagnésium en Solution // Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy. – 1975. – Vol. 31. – № 4. – P. 287–302.

757. Dent, A.L., Kokes, R.J. The Nature of Adsorbed Propylene on Zinc Oxide. I. Formation of π -Allyl Species // Journal of the American Chemical Society. – 1970. – Vol. 92. – № 23. – P. 6709–6718.
758. Cannon, C.G., Sutherland, G.B.B.M. The Infra-Red Absorption Spectra of Some Aromatic Compounds // Spectrochimica Acta. – 1951. – Vol. 4. – № 5. – P. 373–395.
759. Fu, J., Ding, C. Study on Alkylation of Benzene with Propylene over MCM-22 Zeolite Catalyst by in Situ IR // Catalysis Communications. – 2005. – Vol. 6. – № 12. – P. 770–776.
760. Olah, G.A., Clifford, P.R., Halpern, Y., Johanson, R.G. Stable Carbocations. CXIX. Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy Study of the Structure of Allyl Cations // Journal of the American Chemical Society. – 1971. – Vol. 93. – № 17. – P. 4219–4222.
761. Evans, J.C., Bernstein, H.J. The Vibrational Spectra of Isobutane and Isobutane-d1 // Canadian Journal of Chemistry. – 1956. – Vol. 34. – № 8. – P. 1037–1045.
762. Zhu, Q., Zhang, H., Zhang, S., Wang, G., Zhu, X., Li, C. Dehydrogenation of Isobutane over a Ni–P/SiO₂ Catalyst: Effect of P Addition // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2019. – Vol. 58. – № 19. – P. 7834–7843.
763. Busca, G., Ramis, G., Lorenzelli, V. Adsorption and Oligomerization of Isobutene on Oxide Catalyst Surfaces. A Fourier-Transform Infrared Study // Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases. – 1989. – Vol. 85. – № 1. – P. 137–146.
764. Venyaminov, S.Y., Prendergast, F.G. Water (H₂O and D₂O) Molar Absorptivity in the 1000–4000 cm^{−1} Range and Quantitative Infrared Spectroscopy of Aqueous Solutions // Analytical Biochemistry. – 1997. – Vol. 248. – № 2. – P. 234–245.
765. Loeffler, E., Lohse, U., Peuker, C., Oehlmann, G., Kustov, L.M., Zholobenko, V.L., Kazansky, V.B. Study of Different States of Nonframework Aluminum in Hydrothermally Dealuminated HZSM-5 Zeolites Using Diffuse Reflectance I.R. Spectroscopy // Zeolites. – 1990. – Vol. 10. – № 4. – P. 266–271.
766. Bellussi, G., Mizia, F., Calemma, V., Pollesel, P., Millini, R. Oligomerization of Olefins from Light Cracking Naphtha over Zeolite-Based Catalyst for the Production of High Quality Diesel Fuel // Microporous and Mesoporous Materials. – 2012. – Vol. 164. – P. 127–134.
767. Nicholas, C.P. Applications of Light Olefin Oligomerization to the Production of Fuels and Chemicals // Applied Catalysis A: General. – 2017. – Vol. 543. – P. 82–97.
768. Ramirez Brenes, R.G., Alhadeff, E.M., Bojorge, N., Trales, L.E.M., Pazos, G.A.D. BTX Production by Breaking Down Lignin: Current Status and Future Prospects // Biofuels, Bioproducts & Biorefining. – 2023. – Vol. 17. – № 3. – P. 664–681.
769. Corado, A., Kiss, A., Knoezinger, H., Mueller, H.D. Catalytic Isomerization of Olefins on Alumina II. Catalyst Deactivation and Its Effects on the Mechanism // Journal of Catalysis. – 1975. – Vol. 37. – P. 68–80.

770. Dent, A.L., Kokes, R.J. Butene Isomerization over Zinc Oxide // Journal of Physical Chemistry. – 1971. – Vol. 75. – № 4. – P. 478–491.
771. Chang, C.C., Conner, W.C., Kokes, R.J. Butene Isomerization over Zinc Oxide and Chromia // Journal of Physical Chemistry. – 1973. – Vol. 77. – № 16. – P. 1957–1964.
772. Guisnet, M., Lemberton, J.L., Perot, G., Maure, R. Catalytic Isomerization of Ethylenic Hydrocarbons: XIV. Effect of Drying and Reaction Temperature on the Isomerization of Deuterated Butenes over Alumina // Journal of Catalysis. – 1977. – Vol. 48. – № 1-3. – P. 166–176.
773. Lombardo, E.A., Conner Jr., W.C., Madon, R.J., Hall, W.K., Kharlamov, V.V., Minachev, K.M. Tracer Studies of Acid-Base Catalyzed Reactions XIII. The Isomerization of the n-Butenes over Zinc Oxide and Alumina // Journal of Catalysis. – 1978. – Vol. 53. – № 1. – P. 135–149.
774. Hong, Y., Chen, F.R., Fripiat, J.J. Structural and Textural Factors Influencing the Rate of Butene Isomerization on Aluminas // Catalysis Letters. – 1993. – Vol. 17. – № 3-4. – P. 187–195.
775. Woodman, J.F., Taylor, H.S. The Hydrogenation of Ethylene at Surfaces of Certain Oxides. I. Zinc Oxide and Zinc Chromite // Journal of the American Chemical Society. – 1940. – Vol. 62. – № 6. – P. 1393–1396.
776. Harrison, D.L., Nicholls, D., Steiner, H. Activity Pattern in the Hydrogenation of Ethylene over the Oxides of the First Series of Transition Elements // Journal of Catalysis. – 1967. – Vol. 7. – № 4. – P. 359–364.
777. Dent, A.L., Kokes, R.J. Hydrogenation of Ethylene by Zinc Oxide. II. Mechanism and Active Sites // Journal of Physical Chemistry. – 1969. – Vol. 73. – № 11. – P. 3781–3790.
778. Dent, A.L., Kokes, R.J. Hydrogenation of Ethylene by Zinc Oxide. I. Role of Slow Hydrogen Chemisorption // Journal of Physical Chemistry. – 1969. – Vol. 73. – № 11. – P. 3772–3780.
779. Meriaudeau, P., Naccache, C. The Role of Ga_2O_3 and Proton Acidity on the Dehydrogenating Activity of Ga_2O_3 -HZSM-5 Catalysts - Evidence of a Bifunctional Mechanism // Journal of Molecular Catalysis. – 1990. – Vol. 59. – № 3. – P. L31–L36.
780. Sulikowski, B., Olejniczak, Z., Corberan, V.C. Faujasite Catalysts Promoted with Gallium Oxide - A Physicochemical Study // Journal of Physical Chemistry. – 1996. – Vol. 100. – № 24. – P. 10323–10330.
781. Nakagawa, K., Okamura, M., Ikenaga, N., Suzuki, T., Kobayashi, T. Dehydrogenation of Ethane over Gallium Oxide in the Presence of Carbon Dioxide // Chemical Communications. – 1998. – P. 1025–1026
782. Jochum, W., Penner, S., Kramer, R., Fottinger, K., Rupprechter, G., Klotzer, B. Defect Formation and the Water-Gas Shift Reaction on Beta- $\text{Ga}(2)\text{O}(3)$ // Journal of Catalysis. – 2008. – Vol. 256. – № 2. – P. 278–286.

783. Nakamura, J., Uchijima, T., Kanai, Y., Fujitani, T. The Role of ZnO in Cu/ZnO Methanol Synthesis Catalysts // *Catalysis Today*. – 1996. – Vol. 28. – № 3. – P. 223–230.
784. Collins, S.E., Baltanas, M.A., Bonivardi, A.L. An Infrared Study of the Intermediates of Methanol Synthesis from Carbon Dioxide over Pd/Beta-Ga₂O₃ // *Journal of Catalysis*. – 2004. – Vol. 226. – № 2. – P. 410–421.
785. Kanazirev, V., Price, G.L., Dooley, K.M. Enhancement in Propane Aromatization with Ga₂O₃/HZSM-5 Catalysts // *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. – 1990. – P. 712–713.
786. le van Mao, R., Yao, J.H., Dufresne, L.A., Carli, R. Hybrid Catalysts Containing Zeolite ZSM-5 and Supported Gallium Oxide in the Aromatization of n-Butane // *Catalysis Today*. – 1996. – Vol. 31. – P. 247–255.
787. Peri, J.B. Infrared Study of Adsorption of Ammonia on Dry Gamma-Alumina // *Journal of the American Chemical Society*. – 1965. – Vol. 69. – № 1. – P. 231–239.
788. Gordymova, T.A., Davydov, A.A. IR Spectroscopic Study of Hydrocarbon Adsorption on Oxide Surfaces. V. Sites for Propylene Adsorption on γ -Alumina. Nature of the Weak-Bonded Mode of Propylene // *Kinetics and Catalysis*. – 1979. – Vol. 20. – P. 727–732.
789. Gordymova, T.A., Davydov, A.A. Spectroscopic Investigation of Propylene Complexes on the Surface of γ -Aluminum Oxide and Mechanisms of Isomerization // *Proceedings of the USSR Academy of Sciences*. – 1979. – Vol. 245. – P. 635–639.
790. Busca, G., Finocchio, E., Lorenzelli, V., Trombetta, M., Rossini, S.A. IR Study of Alkene Allylic Activation on Magnesium Ferrite and Alumina Catalysts // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. – 1996. – Vol. 92. – № 23. – P. 4687–4693.
791. Trombetta, M., Busca, G., Rossini, S.A., Piccoli, V., Cornaro, U. FT-IR Studies on Light Olefin Skeletal Isomerization Catalysis. 1. The Interaction of C₄ Olefins and Alcohols with Pure Gamma-Alumina // *Journal of Catalysis*. – 1997. – Vol. 168. – № 2. – P. 334–348.
792. Laubengayer, A.W., Engle, H.R. The Sesquioxide and Hydroxides of Gallium // *Journal of the American Chemical Society*. – 1939. – Vol. 61. – P. 1210–1214.
793. Hoffmann, E.G., Nehl, H., Lehmkuhl, H., Seevogel, K., Stempfle, W. Investigation of the Dynamic Structural Behavior of 2-Alkenylzinc Compounds // *Chemische Berichte*. – 1984. – Vol. 117. – № 4. – P. 1364–1377.
794. Dent, A.L., Kokes, R.J. The Nature of Adsorbed Propylene on Zinc Oxide. II. Reactions of π -Allyl Species // *Journal of the American Chemical Society*. – 1970. – Vol. 92. – № 23. – P. 6718–6723.
795. Tsyganenko, A.A., Mardilovich, P.P. Structure of Alumina Surfaces // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. – 1996. – Vol. 92. – № 23. – P. 4843–4852.

796. Busca, G. Acid Catalysts in Industrial Hydrocarbon Chemistry // Chemical Reviews. – 2007. – Vol. 107. – № 11. – P. 5366–5410.
797. Schlosser, M., Stahle, M. Allylic Compounds of Magnesium, Lithium, and Potassium - Sigma-Structures or Pi-Structures // Angewandte Chemie International Edition. – 1980. – Vol. 19. – № 6. – P. 487–489.
798. Benn, R., Lehmkuhl, H., Mehler, K., Rufinska, A. Metallotropy of Allyl Magnesiums - Structure and NMR Line-Shape Analysis of Cyclopentadienyl (2-Methylallyl)Magnesium // Journal of Organometallic Chemistry. – 1985. – Vol. 293. – № 1. – P. 1–6.
799. Lichtenberg, C., Robert, D., Spaniol, T.P., Okuda, J. Bis(allyl)aluminum Cation, Tris(allyl)aluminum, and Tetrakis(allyl)aluminate: Synthesis, Characterization, and Reactivity // Organometallics. – 2010. – Vol. 29. – № 21. – P. 5714–5721.
800. Kheir, A.A., Howard, T., Haw, J.F. In Situ NMR Observation of a p-Allylic Intermediate on Zinc Oxide Catalyst // Journal of the American Chemical Society. – 1994. – Vol. 116. – P. 10839–10840.
801. Ghosh, A.K., Kydd, R.A. A Fourier-Transform Infrared Spectral Study of Propene Reactions on Acidic Zeolites // Journal of Catalysis. – 1986. – Vol. 100. – P. 185–195.
802. Prabhu, T., Periandy, S., Mohan, S. Spectroscopic (FTIR and FT Raman) Analysis and Vibrational Study on 2,3-Dimethyl Naphthalene Using Ab-Initio HF and DFT Calculations // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2011. – Vol. 78. – № 2. – P. 566–574.
803. Silvi, B., Labarbe, P., Perchard, J.P. Spectres de Vibration et Coordonnées Normales de Quatre Espèces Isotopiques de Propène // Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy. – 1973. – Vol. 29. – № 2. – P. 263–276.
804. Huang, Y. Ethylene Complexes in Copper(I) and Silver (I) Y Zeolites // Journal of Catalysis. – 1980. – Vol. 61. – № 2. – P. 461–476.
805. Yamanaka, H., Hamada, R., Nibuta, H., Nishiyama, S., Tsuruya, S. Gas-Phase Catalytic Oxidation of Benzene over Cu-Supported ZSM-5 Catalysts: An Attempt of One-Step Production of Phenol // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2002. – Vol. 178. – № 1-2. – P. 89–95.
806. Clague, A.D.H., Maxwell, I.E., Van Dongen, J.P.C.M., Binsma, J. ^{13}C NMR Study of Propene as Gas and in the Adsorbed State on Alkali Metal-Exchanged Zeolites // Applications of Surface Science. – 1978. – Vol. 1. – № 2. – P. 288–299.
807. Kukulska-Zajac, E., Kumar, N., Salmi, T., Murzin, D.Y., Datka, J. The Interaction of Butenes With Cu^+ Ions in CuMCM-41 Studied by IR Spectroscopy // Catalysis Today. – 2005. – Vol. 100. – № 3. – P. 407–412.

808. Uzunova, E.L., Mikosch, H. Adsorption and Activation of Ethene in Transition Metal Exchanged Zeolite Clinoptilolite: a Density Functional Study // ACS Catalysis. – 2013. – Vol. 3. – № 12. – P. 2759–2767.
809. Bartholomew, E.R., Bertz, S.H., Cope, S., Murphy, M., Ogle, C.A. Preparation of σ - and π -Allylcopper(III) Intermediates in S_N2 and S_N2' Reactions of Organocuprate(I) Reagents with Allylic Substrates // Journal of the American Chemical Society. – 2008. – Vol. 130. – № 34. – P. 11244–11245.
810. Shobatake, K., Nakamoto, K. Metal Isotope Effect on Metal-Ligand Vibrations. III. Pi-Allyl Complexes of Palladium(II) // Journal of the American Chemical Society. – 1970. – Vol. 92. – № 11. – P. 3339–3342.
811. Busca, G. FT-IR Study of the Surface of Copper Oxide // Journal of Molecular Catalysis. – 1987. – Vol. 43. – № 2. – P. 225–236.
812. Deplano, G., Signorile, M., Crocellà, V., Porcaro, N.G., Atzori, C., Solemsli, B.G., Svelle, S., Bordiga, S. Titration of Cu(I) Sites in Cu-ZSM-5 by Volumetric CO Adsorption // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2022. – Vol. 14. – № 18. – P. 21059–21068.
813. Rakić, V.M., Hercigonja, R.V., Dondur, V.T. CO Interaction with Zeolites Studied by TPD and FTIR: Transition-Metal Ion-Exchanged FAU-Type Zeolites // Microporous and Mesoporous Materials. – 1999. – Vol. 27. – № 1. – P. 27–39.
814. Efremov, A.A., Pankratiev, Y.D., Davydov, A.A., Boreskov, G.K. Heats of Formation of π -Complexes of Ethylene, Propylene and Carbonyl Complexes with Ti, Co, Ni, Zn, Ag and Cu Cations on Oxide Catalysts // Reaction Kinetics and Catalysis Letters. – 1982. – Vol. 20. – № 1. – P. 87–91.
815. Datka, J., Kozyra, P., Kukulska-Zajac, E., Kobyzewa, W. The Activation of CO Bond in Acetone by Cu⁺ Cations in Zeolites: IR Studies and Quantum Chemical DFT Calculations // Catalysis Today. – 2005. – Vol. 101. – № 2. – P. 117–122.
816. Kukulska-Zajac, E., Kozyra, P., Datka, J. The Interaction of Benzene With Cu⁺ Sites in Zeolites: IR Studies and DFT Quantum Chemical Calculations // Applied Catalysis A: General. – 2006. – Vol. 307. – № 1. – P. 46–50.
817. Serra, R.M., Miró, E.E., Boix, A.V. FTIR Study of Toluene Adsorption on Cs-Exchanged Mordenites // Microporous and Mesoporous Materials. – 2010. – Vol. 127. – № 3. – P. 182–189.
818. Adams, C.R., Jennings, T.J. Investigation of the Mechanism of Catalytic Oxidation of Propylene to Acrolein and Acrylonitrile // Journal of Catalysis. – 1963. – Vol. 2. – № 1. – P. 63–68.
819. Guo, L.-L., Yu, J., Wang, W.-W., Liu, J.-X., Guo, H.-C., Ma, C., Jia, C.-J., Chen, J.-X., Si, R. Small-Sized Cuprous Oxide Species on Silica Boost Acrolein Formation via Selective Oxidation of Propylene // Chinese Journal of Catalysis. – 2021. – Vol. 42. – № 2. – P. 310–319.

820. Walker, G.E., Kronja, O., Saunders, M. Isotopic Scrambling in Di-¹³C-Labeled 2-Butyl Cation: Evidence for a Protonated Cyclopropane Intermediate // The Journal of Organic Chemistry. – 2004. – Vol. 69. – № 10. – P. 3598–3601.
821. Okada, T., Ikushige, T. ¹H-NMR Spectra of Ethylene—Vinyl Acetate Copolymers in the Presence of Shift Reagent // Polymer Journal. – 1977. – Vol. 9. – № 2. – P. 121–126.
822. Benn, R., Hoffmann, E.G., Lehmkuhl, H., Nehl, H. Structure, thermal stability and decomposition of bis-allyl-zinc compounds // Journal of Organometallic Chemistry. – 1978. – Vol. 146. – № 2. – P. 103–112.
823. Howard, J., Lux, P.J., Yarwood, J. A Fourier-Transform I.R. Study of Ethene Adsorbed on HZSM-5 Zeolite at Low Temperature (295 K) // Zeolites. – 1988. – Vol. 8. – № 5. – P. 427–431.
824. Al-Jarallah, A.M., Anabtawi, J.A., Siddiqui, M.A.B., Aitani, A.M., Al-Sa'doun, A.W. Ethylene Dimerization and Oligomerization to Butene-1 and Linear α -Olefins: A Review of Catalytic Systems and Processes // Catalysis Today. – 1992. – Vol. 14. – № 1. – P. 1–121.
825. Joshi, R., Zhang, G., Miller, J.T., Gounder, R. Evidence for the Coordination-Insertion Mechanism of Ethene Dimerization at Nickel Cations Exchanged onto Beta Molecular Sieves // ACS Catalysis. – 2018. – Vol. 8. – № 12. – P. 11407–11422.
826. Kondo, J.N., Yoda, E., Hara, M., Wakabayashi, F., Domen, K. Unusual Isomerization Routes of n-Butenes on the Acidic OH(OD) Groups on Ferrierite Zeolite Studied by FT-IR // Studies in Surface Science and Catalysis. – 2000. – Vol. 130. – P. 2933–2938.
827. Ivanov, P., Papp, H. FT-IR Study of the Isomerization of n-Butene over Different Zeolites // Langmuir. – 2000. – Vol. 16. – № 20. – P. 7769–7772.
828. Bryliakov, K.P., Antonov, A.A. Recent Progress of Transition Metal Based Catalysts For the Selective Dimerization of Ethylene // Journal of Organometallic Chemistry. – 2018. – Vol. 867. – P. 55–61.
829. McGuinness, D.S. Olefin Oligomerization via Metallacycles: Dimerization, Trimerization, Tetramerization, and Beyond // Chemical Reviews. – 2011. – Vol. 111. – № 3. – P. 2321–2341.
830. Speiser, F., Braunstein, P., Saussine, L. Catalytic Ethylene Dimerization and Oligomerization: Recent Developments with Nickel Complexes Containing P,N-Chelating Ligands // Accounts of Chemical Research. – 2005. – Vol. 38. – № 10. – P. 784–793.
831. Kiricsi, I., Forster, H., Tasi, G., Nagy, J.B. Generation, Characterization, and Transformations of Unsaturated Carbenium Ions in Zeolites // Chemical Reviews. – 1999. – Vol. 99. – № 8. – P. 2085–2114.
832. Mann, B.E., ¹³C NMR Chemical Shifts and Coupling Constants of Organometallic Compounds // Advances in Organometallic Chemistry – New York: Academic Press, 1974. – P. 135–213.

833. Bates, R.B., Brenner, S., Cole, C.M., Davidson, E.W., Forsythe, G.D., McCombs, D.A., Roth, A.S. Delocalized Carbanions. Carbon Nuclear Magnetic Resonance Spectra, Charge Distribution, and Reaction Sites // *Journal of the American Chemical Society*. – 1973. – Vol. 95. – № 3. – P. 926–927.
834. O'Brien, D.H., Hart, A.J., Russell, C.R. Carbon-13 Magnetic Resonance of Allyl, Pentadienyl, and Arylmethyl Carbanions. Empirical Calculation of π -Electron Densities // *Journal of the American Chemical Society*. – 1975. – Vol. 97. – № 15. – P. 4410–4412.
835. Lehmkuhl, H., Döring, I., Nehl, H. Bis(alk-4-enyl)Zinc-Compounds by Addition of Alk-2-Enylzinc to Olefins // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 1981. – Vol. 221. – № 2. – P. 123–130.
836. Lehmkuhl, H., Nehl, H. Additions of 2-Alkenylzinc to Unsaturated Hydrocarbons // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 1973. – Vol. 60. – № 1. – P. 1–10.
837. Lehmkuhl, H., Olbrysich, O. Additions of di-tert-Butylzinc to Olefins // *Justus Liebigs Annalen der Chemie*. – 1975 – № 6. – P. 1162–1175.
838. Britovsek, G.J.P., Cohen, S.A., Gibson, V.C., van Meurs, M. Iron Catalyzed Polyethylene Chain Growth on Zinc: A Study of the Factors Delineating Chain Transfer versus Catalyzed Chain Growth in Zinc and Related Metal Alkyl Systems // *Journal of the American Chemical Society*. – 2004. – Vol. 126. – № 34. – P. 10701–10712.
839. Cavell, K.J. Recent Fundamental Studies on Migratory Insertion into Metal-Carbon Bonds // *Coordination Chemistry Reviews*. – 1996. – Vol. 155. – P. 209–243.
840. Ono, Y., Osako, K., Kim, G.J., Inoue, Y., Ag-ZSM-5 as a Catalyst for Aromatization of Alkanes, Alkenes, and Methanol // *Studies in Surface Science and Catalysis* – Amsterdam: Elsevier, 1994. – P. 1773–1780.
841. Powell, D.B., Scott, J.G.V., Sheppard, N. Infrared and Raman Spectra and the $\nu_{C=C}$ Stretching Frequencies of Some Silver-Olefin and Platinum-Olefin Complexes // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*. – 1972. – Vol. 28. – № 2. – P. 327–335.
842. Howard, J., Kadir, Z.A., Robson, K. Infrared Spectroscopic Studies of Ethylene Adsorbed on Silver A Zeolite // *Zeolites*. – 1983. – Vol. 3. – № 2. – P. 113–117.
843. Maslowsky, E., Allyl and Related Complexes // *Vibrational Spectra of Organometallics* – Hoboken: John Wiley & Sons Ltd, 2018. – P. 371–386.
844. Fang, G., Bi, X. Silver-Catalysed Reactions of Alkynes: Recent Advances // *Chemical Society Reviews*. – 2015. – Vol. 44. – № 22. – P. 8124–8173.
845. Jacobs, P.A., Uytterhoeven, J.B., Beyer, H.K. Redox Behaviour of Transition Metal Ions in Zeolites. Part 6.—Reversibility of the Reduction Reaction in Silver Zeolites // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*. – 1977. – Vol. 73. – P. 1755–1762.

846. Ono, Y., Baba, T. Unique Properties of Silver Cations in Solid-Acid Catalysis by Zeolites and Heteropolyacids // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2015. – Vol. 17. – № 24. – P. 15637–15654.
847. Lange, J.-P., Gutsze, A., Allgeier, J., Karge, H.G. Coke Formation Through the Reaction of Ethene Over Hydrogen Mordenite. III. IR and ^{13}C -NMR Studies // *Applied Catalysis*. – 1988. – Vol. 45. – № 2. – P. 345–356.
848. Hsia Chen, C.S., Bridger, R.F. Shape-Selective Oligomerization of Alkenes to Near-Linear Hydrocarbons by Zeolite Catalysis // *Journal of Catalysis*. – 1996. – Vol. 161. – P. 687–693.
849. Stepanov, A.G. In Situ NMR Identification of the Intermediates and the Reaction Products in Alcohols and Hydrocarbons Conversion On Zeolites // *Catalysis Today*. – 1995. – Vol. 24. – № 3. – P. 341–348.
850. Stepanov, A.G., Zamaraev, K.I., Thomas, J.M. ^{13}C CP/MAS and ^2H NMR Study of Tert-Butyl Alcohol Dehydration on H-ZSM-5 zeolite. Evidence for the Formation of Tert-Butyl Cation and Tert-Butyl Silyl Ether Intermediates // *Catalysis Letters*. – 1992. – Vol. 13. – № 4. – P. 407–422.
851. Stepanov, A.G., Romannikov, V.N., Zamaraev, K.I. ^{13}C CP/MAS NMR Study of Isobutyl Alcohol Dehydration on H-ZSM-5 zeolite. Evidence for the Formation of Stable Isobutyl Silyl Ether Intermediate // *Catalysis Letters*. – 1992. – Vol. 13. – № 4. – P. 395–405.
852. Subbotina, I.R., Kazansky, V.B., Jentoft, F.C., Schlögl, R., IR Extinction Coefficients as a Criterion for Chemical Activation upon Adsorption: Propene Interaction with Cationic Forms of Y Zeolite // *Studies in Surface Science and Catalysis* Elsevier, 2008. – P. 849–852.
853. Bulánek, R., Koudelková, E., Solanea de Oliveira Ramos, F., Trachta, M., Bludský, O., Rubeš, M., Čejka, J. Experimental and Theoretical Study of Propene Adsorption on Alkali Metal Exchanged FER Zeolites // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2019. – Vol. 280. – P. 203–210.
854. Rubeš, M., Koudelková, E., de Oliveira Ramos, F.S., Trachta, M., Bludský, O., Bulánek, R. Experimental and Theoretical Study of Propene Adsorption on K-FER Zeolites: New Evidence of Bridged Complex Formation // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2018. – Vol. 122. – № 11. – P. 6128–6136.
855. Moussa, S., Concepción, P., Arribas, M.A., Martínez, A. Nature of Active Nickel Sites and Initiation Mechanism for Ethylene Oligomerization on Heterogeneous Ni-beta Catalysts // *ACS Catalysis*. – 2018. – Vol. 8. – № 5. – P. 3903–3912.
856. Bhan, A., Joshi, Y.V., Delgass, W.N., Thomson, K.T. DFT Investigation of Alkoxide Formation from Olefins in H-ZSM-5 // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2003. – Vol. 107. – № 38. – P. 10476–10487.
857. Viruela-Martin, P., Zicovich-Wilson, C.M., Corma, A. Ab Initio Molecular Orbital Calculations of the Protonation of Propylene and Isobutene by Acidic Hydroxyl Groups of Isomorphously Substituted Zeolites // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1993. – Vol. 97. – № 51. – P. 13713–13719.

858. Kazansky, V.B., Frash, M.V., van Santen, R.A. Quantumchemical Study of the Isobutane Cracking on Zeolites // Applied Catalysis A: General. – 1996. – Vol. 146. – № 1. – P. 225–247.
859. Wang, L., Peng, B., Zheng, A., Song, Y., Jiang, Q., Wang, P., Song, H., Lin, W., He, M. Mechanistic Origin of Transition Metal Modification on ZSM-5 Zeolite for the Ethylene Yield Enhancement from the Primary Products of N-octane Cracking // Journal of Catalysis. – 2022. – Vol. 416. – P. 387–397.
860. Schallmoser, S., Haller, G.L., Sanchez-Sanchez, M., Lercher, J.A. Role of Spatial Constraints of Brønsted Acid Sites for Adsorption and Surface Reactions of Linear Pentenes // Journal of the American Chemical Society. – 2017. – Vol. 139. – № 25. – P. 8646–8652.
861. Yoda, E., Kondo, J.N., Domen, K. Detailed Process of Adsorption of Alkanes and Alkenes on Zeolites // The Journal of Physical Chemistry B. – 2005. – Vol. 109. – № 4. – P. 1464–1472.
862. Datka, J., Broclawik, E., Kozyra, P., Kukulska-Zajac, E., Bartula, D., Szutiak, M., The Activation of C=C Bond in Alkenes by Cu⁺ Ions in Zeolites IR, TPD-IR Studies and DFT Calculations // Studies in Surface Science and Catalysis – Amsterdam: Elsevier, 2004. – P. 2151–2156.
863. Datka, J., Kukulska-Zajac, E., Kozyra, P. IR and TPD Studies of the Interaction of Alkenes with Cu⁺ Sites in CuNaY and CuNaX Zeolites of Various Cu Content. The Heterogeneity of Cu⁺ Sites // Journal of Molecular Structure. – 2006. – Vol. 794. – № 1. – P. 261–264.
864. Davydov, A.A. The Nature of Surface Sites of Oxide and Their Role in the Formation of Olefin Complexes // Materials Chemistry and Physics. – 1985. – Vol. 13. – № 3. – P. 243–260.
865. Dewar, M.J.S. A Review of the-Complex Theory // Bulletin de la Société Chimique de France. – 1951. – Vol. 18. – P. C79.
866. Chatt, J., Duncanson, L.A. 586. Olefin Co-ordination Compounds. Part III. Infra-Red Spectra and Structure: Attempted Preparation of Acetylene Complexes // Journal of the Chemical Society. – 1953 – № 0. – P. 2939–2947.
867. Broclawik, E., Załucka, J., Kozyra, P., Mitoraj, M., Datka, J. New Insights into Charge Flow Processes and Their Impact on the Activation of Ethene and Ethyne by Cu(I) and Ag(I) Sites in MFI // The Journal of Physical Chemistry C. – 2010. – Vol. 114. – № 21. – P. 9808–9816.
868. Kozyra, P., Broclawik, E., Mitoraj, M.P., Datka, J. C=C, C≡C, and C=O Bond Activation by Coinage Metal Cations in ZSM-5 Zeolites: Quantitative Charge Transfer Resolution // The Journal of Physical Chemistry C. – 2013. – Vol. 117. – № 15. – P. 7511–7518.
869. Mitoraj, M.P., Michalak, A., Ziegler, T. A Combined Charge and Energy Decomposition Scheme for Bond Analysis // Journal of Chemical Theory and Computation. – 2009. – Vol. 5. – № 4. – P. 962–975.
870. Michalak, A., Mitoraj, M., Ziegler, T. Bond Orbitals from Chemical Valence Theory // The Journal of Physical Chemistry A. – 2008. – Vol. 112. – № 9. – P. 1933–1939.

871. Mitoraj, M., Michalak, A. Natural Orbitals for Chemical Valence as Descriptors of Chemical Bonding in Transition Metal Complexes // Journal of Molecular Modeling. – 2007. – Vol. 13. – № 2. – P. 347–355.
872. Jentoft, F.C., 7.09 - Solid Acids and Bases // Comprehensive Inorganic Chemistry II (Second Edition) – Amsterdam: Elsevier, 2013. – P. 205–230.
873. Zecchina, A., Scarano, D., Bordiga, S., Spoto, G., Lamberti, C., Surface Structures of Oxides and Halides and Their Relationships to Catalytic Properties // Advances in Catalysis – Amsterdam: Academic Press, 2001. – P. 265–397.
874. Itadani, A., Sogawa, Y., Oda, A., Ohkubo, T., Yumura, T., Kobayashi, H., Sato, M., Kuroda, Y. Possibility of Copper-Ion-Exchanged MFI-Type Zeolite as C–H Bond Activation Material for Propane and the Driving Force for Activation // The Journal of Physical Chemistry C. – 2015. – Vol. 119. – № 37. – P. 21483–21496.
875. Hunger, B., Miessner, H., v. Szombathely, M., Geidel, E. Heterogeneity of Si–OH–Al Groups in HNaY Zeolites // Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions. – 1996. – Vol. 92. – № 3. – P. 499–504.
876. Bulánek, R. Investigation of IR Vibrational Band of C–O Bond of Carbonyl Species in Cu⁺-MFI Zeolites // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2004. – Vol. 6. – № 16. – P. 4208–4214.
877. Bulánek, R., Kolářová, M., Chlubná, P., Čejka, J. Coordination of Extraframework Li⁺ Cation in the MCM-22 and MCM-36 Zeolite: FTIR Study of CO Adsorbed // Adsorption. – 2013. – Vol. 19. – № 2. – P. 455–463.
878. Frolich, K., Bulanek, R., Frydova, E. Energetic Heterogeneity of Cu⁺-Carbonyl Complexes in Y Zeolites: Kinetics of CO Desorption Studied by FTIR Combined with CO Adsorption Microcalorimetry // Microporous and Mesoporous Materials. – 2013. – Vol. 171. – P. 185–195.
879. Otero Areán, C., Nachtigallová, D., Nachtigall, P., Garrone, E., Rodríguez Delgado, M. Thermodynamics of Reversible Gas Adsorption on Alkali-Metal Exchanged Zeolites—the Interplay of Infrared Spectroscopy and Theoretical Calculations // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2007. – Vol. 9. – № 12. – P. 1421–1437.
880. Paukshtis, E.A., Soltanov, R.I., Yurchenko, E.N. Determination of the Strength of Aprotic Acidic Centers on Catalyst Surfaces from the IR Spectra of Adsorbed Carbon Monoxide // Reaction Kinetics and Catalysis Letters. – 1981. – Vol. 16. – № 1. – P. 93–96.
881. Sauer, J., Ugliengo, P., Garrone, E., Saunders, V.R. Theoretical Study of van der Waals Complexes at Surface Sites in Comparison with the Experiment // Chemical Reviews. – 1994. – Vol. 94. – № 7. – P. 2095–2160.
882. Berger, F., Rybicki, M., Sauer, J. Molecular Dynamics with Chemical Accuracy—Alkane Adsorption in Acidic Zeolites // ACS Catalysis. – 2023. – Vol. 13. – № 3. – P. 2011–2024.

883. Barbosa, A.C.P., Esteves, P.M., Nascimento, M.A.C. Paving the Way for the Molecular-Level Design of Adsorbents for Carbon Capture: A Quantum-Chemical Investigation of the Adsorption of CO₂ and N₂ on Pure-Silica Chabazite // The Journal of Physical Chemistry C. – 2017. – Vol. 121. – № 35. – P. 19314–19320.
884. Rybicki, M., Sauer, J. Ab Initio Prediction of Proton Exchange Barriers for Alkanes at Bronsted Sites of Zeolite H-MFI // Journal of the American Chemical Society. – 2018. – Vol. 140. – № 51. – P. 18151–18161.
885. Kolokolov, D.I., Jobic, H., Stepanov, A.G. Mobility of n-Butane in ZSM-5 Zeolite Studied by ²H NMR // Journal of Physical Chemistry C. – 2010. – Vol. 114. – P. 2958–2966.
886. Boddenberg, B., Burmeister, R. ²H NMR Study on the Rotation and Diffusion Kinetics of Propene and Benzene in NaX and Ag NaX Zeolites // Zeolites. – 1988. – Vol. 8. – № 6. – P. 488–494.
887. Burmeister, R., Boddenberg, B., Verfurden, M. On the Dynamics of Ethene Molecules Sorbed in the Zeolite NaY // Zeolites. – 1989. – Vol. 9. – № 4. – P. 318–320.
888. Kolokolov, D.I., Arzumanov, S.S., Freude, D., Haase, J., Stepanov, A.G. Mobility of Stable π-Complexes of Ethylene with Ag⁺ Cations in Ag/H-ZSM-5 Zeolite: A ²H Solid-State NMR Study // Journal of Physical Chemistry C. – 2016. – Vol. 120. – № 9. – P. 4993–5000.
889. Boddenberg, B., Burmeister, R. ²H N.M.R. Studies on the Dynamics of Ethene Molecules in Silver-Exchanged X-Type Zeolites // Zeolites. – 1988. – Vol. 8. – № 6. – P. 480–487.
890. Pascual, P., Ungerer, P., Tavitian, B., Boutin, A. Development of a Transferable Guest–Host Force Field for Adsorption of Hydrocarbons in Zeolites. II. Prediction of Alkenes Adsorption and Alkane/Alkene Selectivity in Silicalite // The Journal of Physical Chemistry B. – 2004. – Vol. 108. – № 1. – P. 393–398.
891. Nguyen, C.M., De Moor, B.A., Reyniers, M.-F., Marin, G.B. Physisorption and Chemisorption of Linear Alkenes in Zeolites: A Combined QM-Pot(MP2//B3LYP:GULP)–Statistical Thermodynamics Study // The Journal of Physical Chemistry C. – 2011. – Vol. 115. – № 48. – P. 23831–23847.
892. Artsiusheuski, M.A., Verel, R., van Bokhoven, J.A., Sushkevich, V.L. Selective Oxidative Dehydrogenation of Ethane and Propane over Copper-Containing Mordenite: Insights into Reaction Mechanism and Product Protection // Angewandte Chemie International Edition. – 2023. – Vol. 62. – № 44. – P. e202309180.

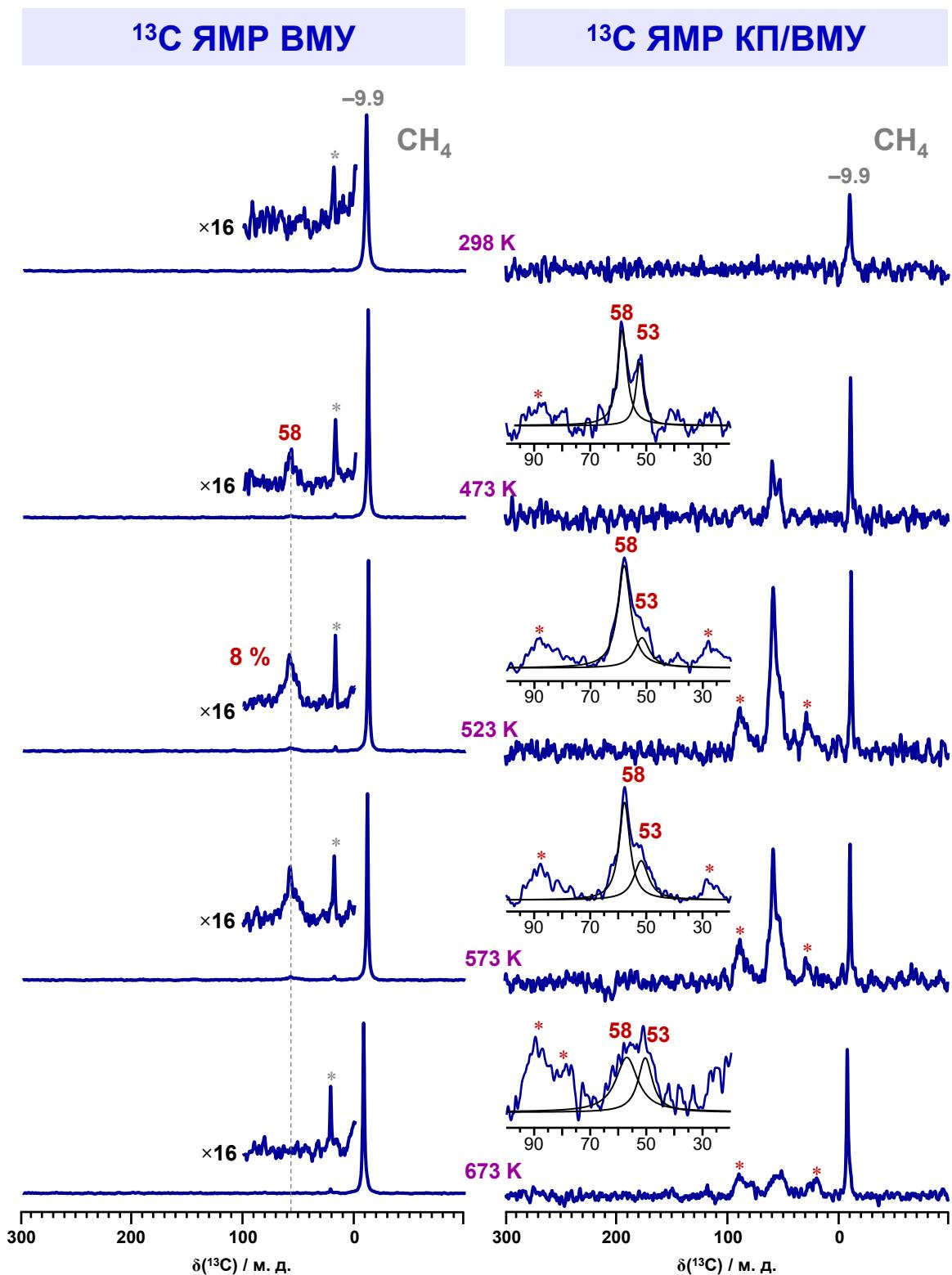
Благодарности

Автор выражает глубокую благодарность Александру Григорьевичу Степанову за предоставленную студенту 3 курса ФЕН НГУ в далёком 2006 году возможность стать учёным, за научное руководство и знания, полученные во время совместной работы. Автор сердечно благодарит коллег, Сергея Суреновича Арзуманова, Александра Александровича Колганова и Зою Николаевну Лашинскую, за неоценимый вклад в данную работу, новые идеи, плодотворные обсуждения результатов, помошь, заботу и поддержку. Автор признателен Алёне Михайловне Шевелевой, Илье Борисовичу Морозу, а также сотрудникам коллектива «ЯМР спектроскопия каталитических превращений», Даниилу Игоревичу Колоколову, Александру Эдуардовичу Художиткову, Инге Андреевне Кампф, Валерии Александровне Тецловой, за интересные результаты, полученные совместно, и комфортную рабочую атмосферу, созданную благодаря их отзывчивости, жизнерадостности и оптимизму.

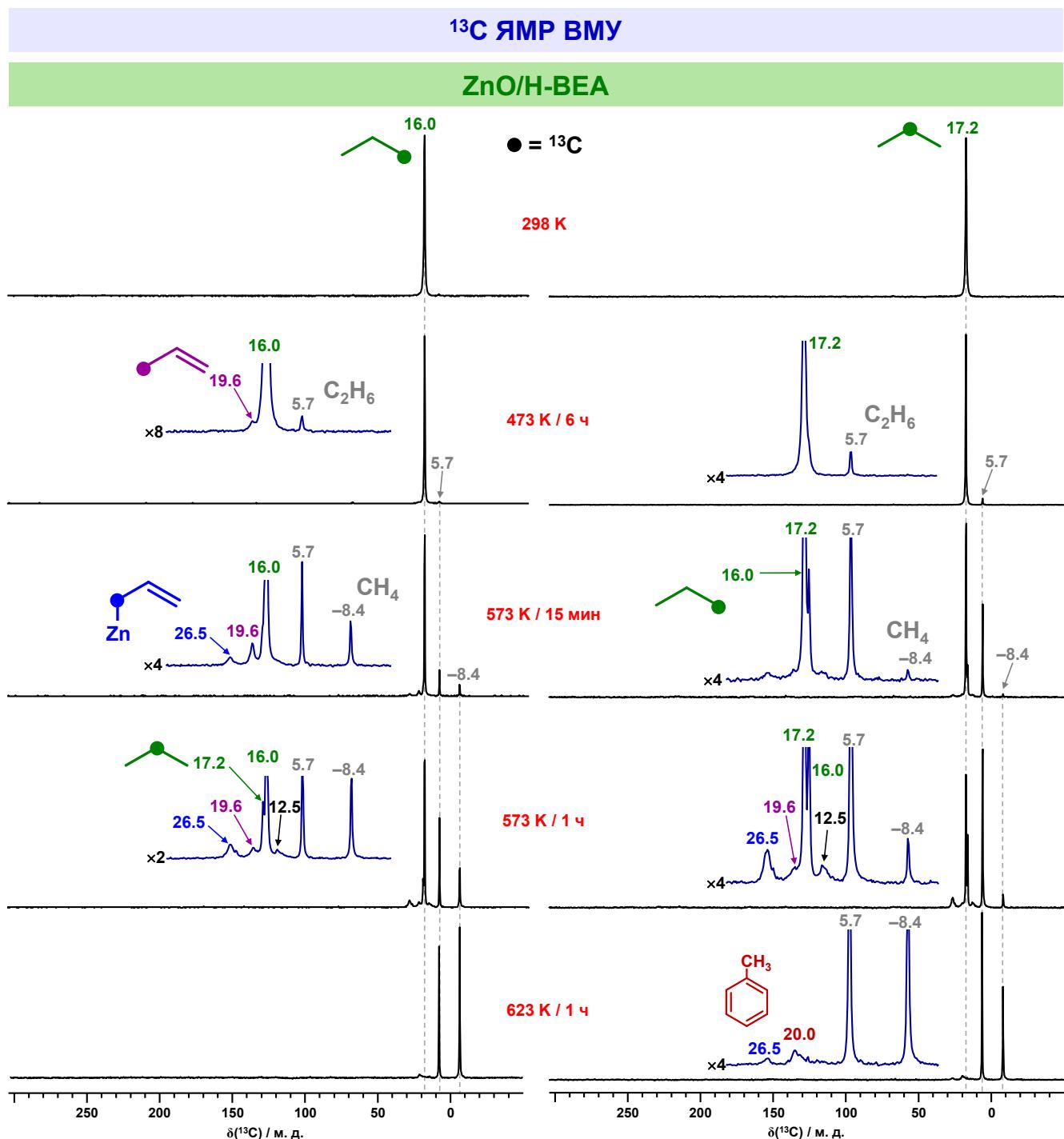
Автор хотел бы отдельно выразить благодарность коллегам по ИК СО РАН, без участия которых данная работа не состоялась бы: Александру Викторовичу Токтареву, Светлане Анатольевне Яшник, Игорю Петровичу Просвирину, Ирине Геннадьевне Даниловой, Ларисе Владимировне Пирютко, Владимиру Владимировичу Кривенцову, Михаилу Вадимовичу Шашкову. Автор признателен Дмитрию Евгеньевичу Горбунову и Виталию Георгиевичу Киселёву за помошь с квантово-химическими расчётами и знания о хитросплетениях “волшебного мира квантовой химии”.

Искренне благодарю моих учителей из школы № 54 и преподавателей Новосибирского государственного университета за полученные от них знания и опыт, которые стали неоценимой базой моих научных и жизненных исследований.

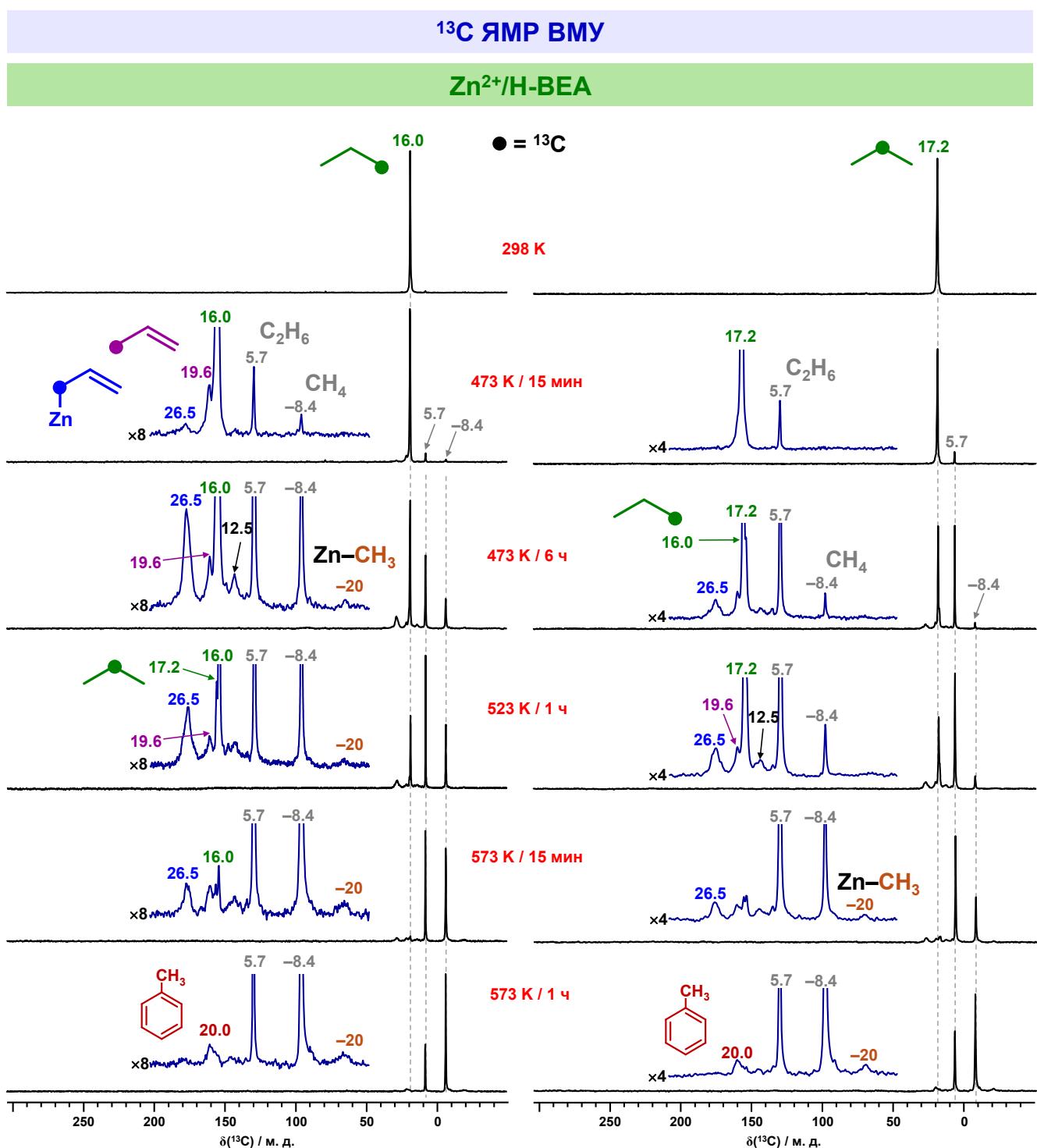
Наконец, данная диссертация была бы невозможна без любви и заботы, иногда необходимой строгости, со стороны родных и близких автора. Мама, Артём, Яна, Мила, Вадим, Денис, Иннокентий, спасибо! Маше, Максиму, Ксюше, Демиду, Юле и многим другим друзьям и товарищам также выражаю искреннюю признательность.

Приложение 1 – Метан- ^{13}C на цеолите Cu $^{2+}$ /H-ZSM-5

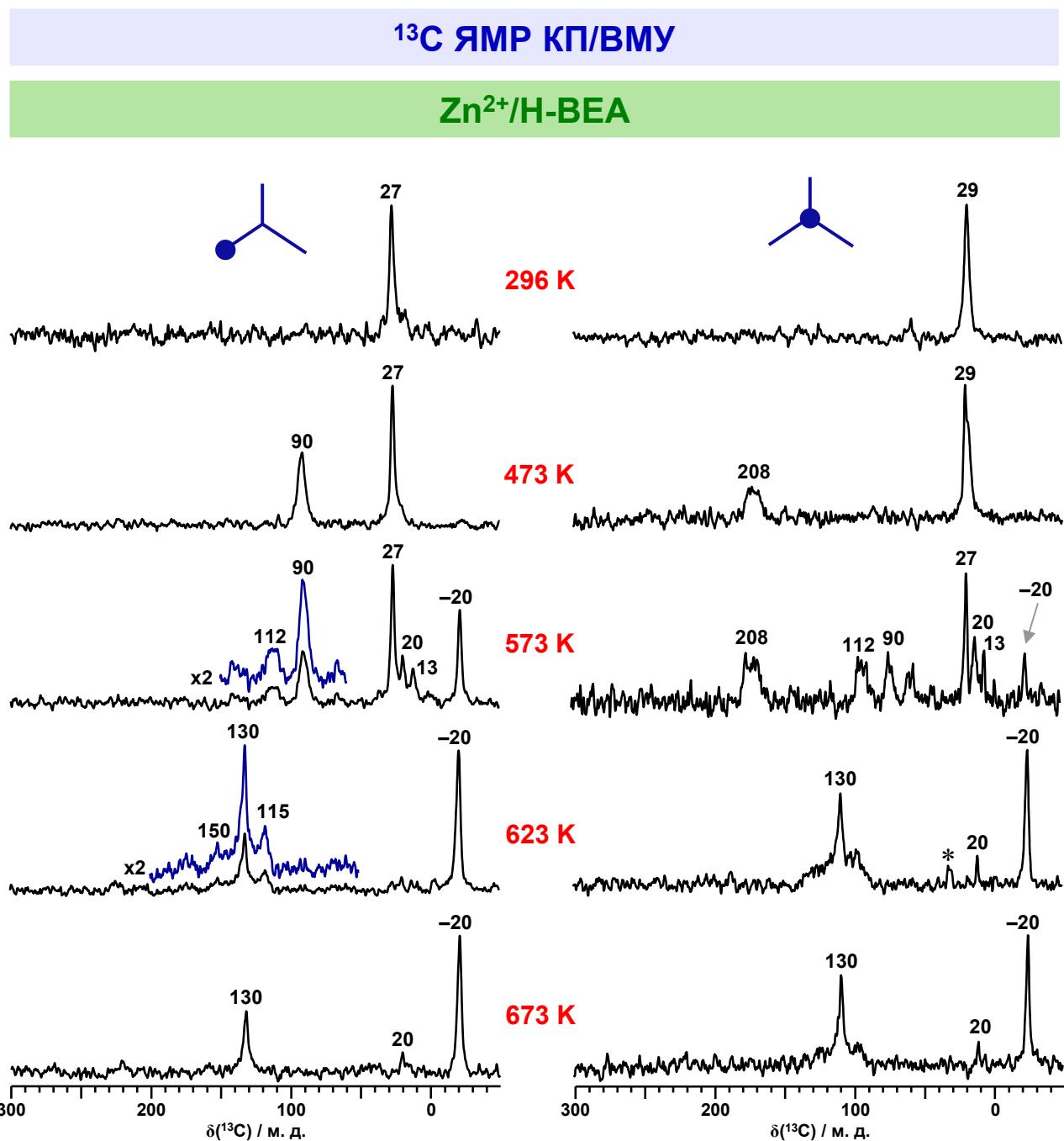
Спектры ЯМР ВМУ и КП/ВМУ на ядрах ^{13}C для метана- ^{13}C , адсорбированного на цеолит Cu $^{2+}$ /H-ZSM-5; образец был последовательно прогрет в режиме ex situ в течение 1 ч при 298–673 K; боковые полосы вращения обозначены символом *.

Приложение 2 – Пропан- ^{13}C на цеолитах ZnO/H-BEA и Zn $^{2+}$ /H-BEA

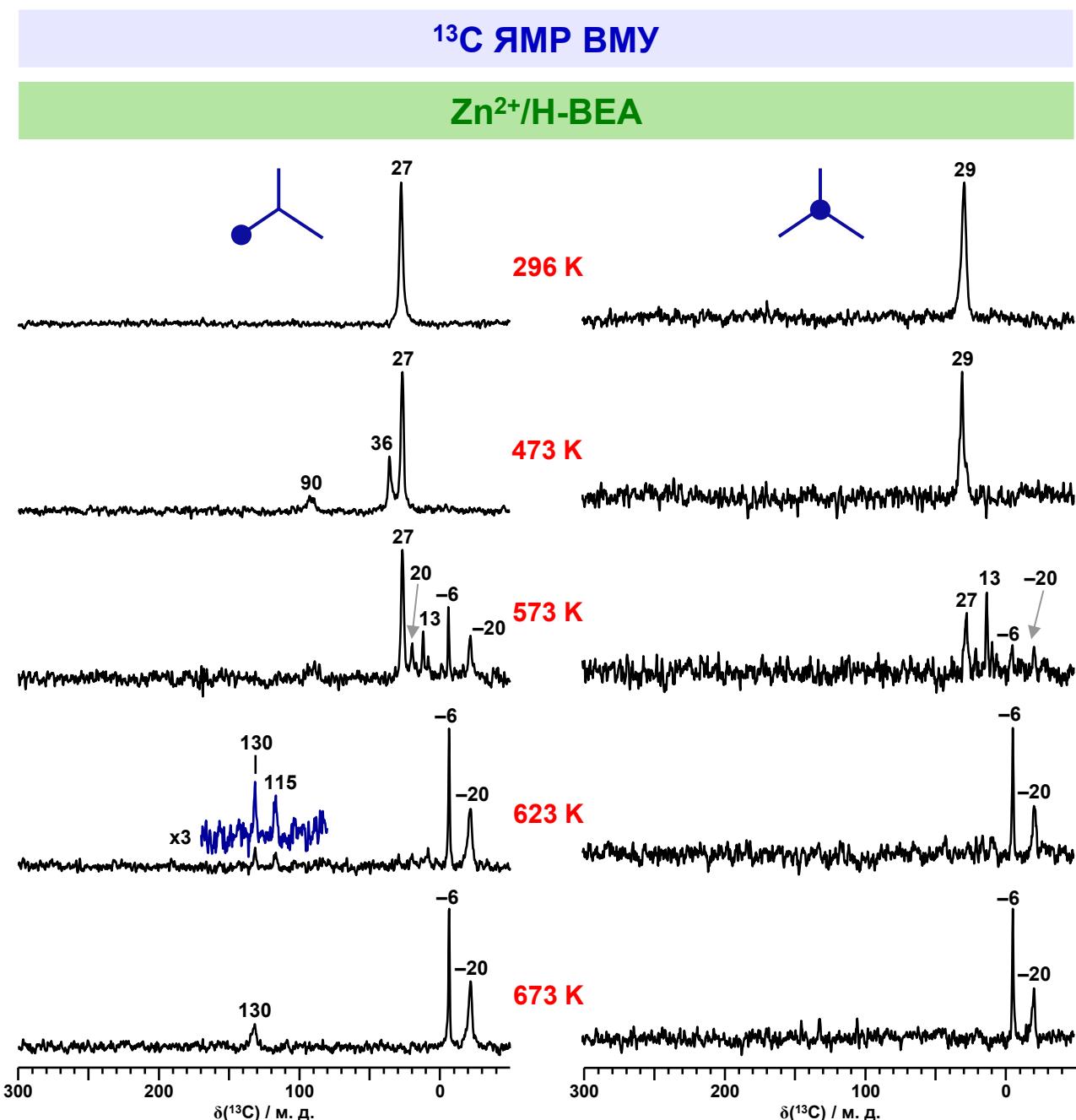
Спектры ЯМР ВМУ на ядрах ^{13}C для ($1\text{-}^{13}\text{C}$)пропана и ($2\text{-}^{13}\text{C}$)пропана, адсорбированных на цеолит ZnO/H-BEA; образцы были последовательно прогреты в режиме ex situ в течение указанного времени при 298–623 К.



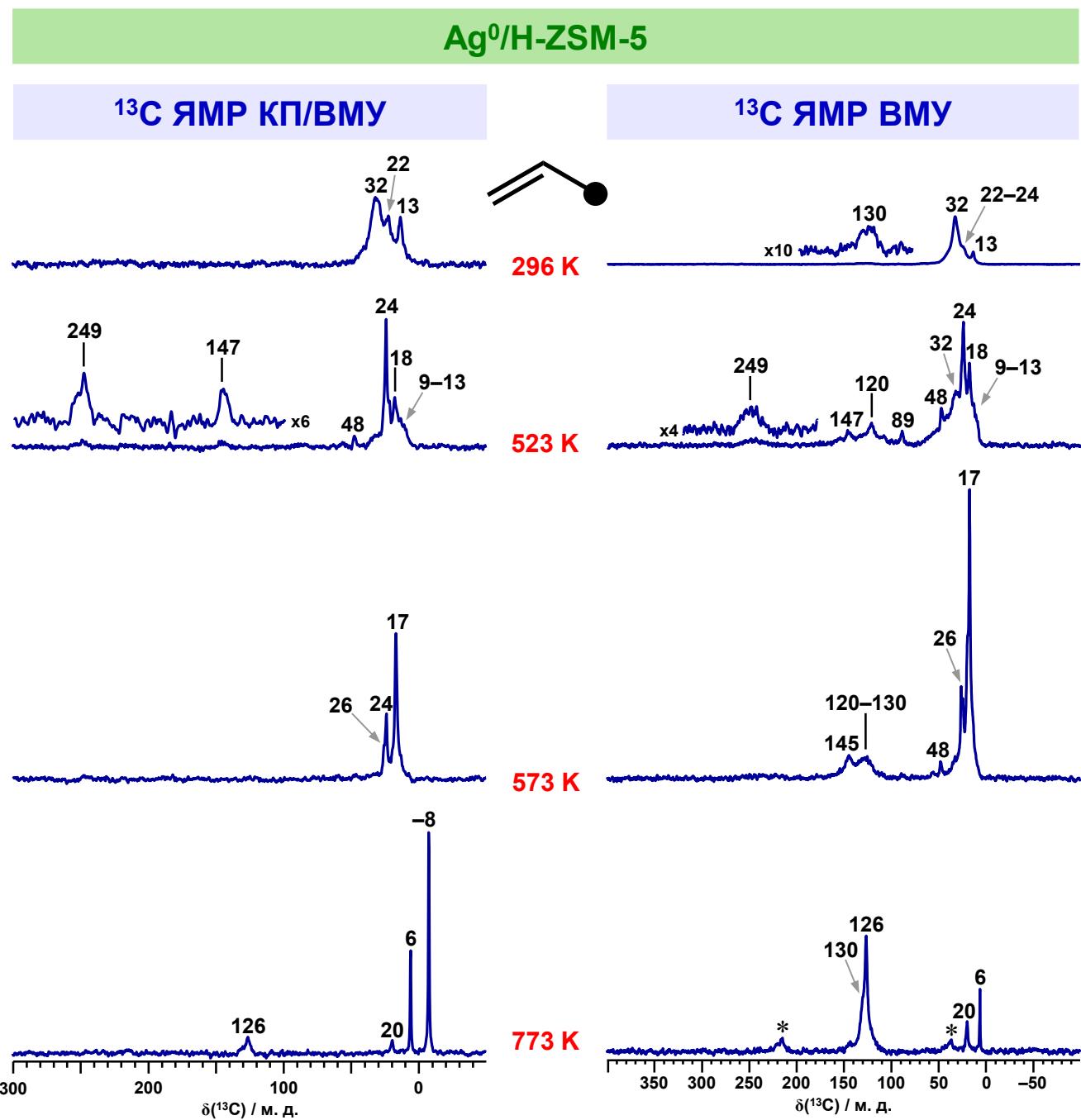
Спектры ЯМР ВМУ на ядрах ^{13}C для ($1\text{-}^{13}\text{C}$)пропана и ($2\text{-}^{13}\text{C}$)пропана, адсорбированных на цеолит Zn²⁺/H-BEA; образцы были последовательно прогреты в режиме ex situ в течение указанного времени при 298–573 К.

Приложение 3 – Изобутан- ^{13}C на цеолите $\text{Zn}^{2+}/\text{H-BEA}$ 

Спектры ЯМР КП/ВМУ на ядрах ^{13}C для ($1\text{-}^{13}\text{C}$)изобутана и ($2\text{-}^{13}\text{C}$)изобутана, адсорбированных на цеолит $\text{Zn}^{2+}/\text{H-BEA}$; образцы были последовательно прогреты в режиме *ex situ* в течение 15 мин при 298–673 К.



Спектры ЯМР ВМУ на ядрах ^{13}C для ($1-^{13}\text{C}$)изобутана и ($2-^{13}\text{C}$)изобутана, адсорбированных на цеолит Zn²⁺/H-BEA; образцы были последовательно прогреты в режиме ex situ в течение 15 мин при 298–673 К.

Приложение 4 – Пропилен- ^{13}C на цеолите Ag/H-ZSM-5

Спектры ^{13}C ЯМР КП/ВМУ ($3\text{-}^{13}\text{C}$)пропилена, адсорбированного на цеолит Ag/H-ZSM-5, предварительно обработанный водородом (500 мбар H_2 при 773 К в течение 10 минут с последующим вакуумированием при 296 К в течение 15 минут); образец с адсорбированным пропиленом был последовательно прогрет в режиме *ex situ* в течение 5 минут при 296, 523, 573 и 773 К; символ * обозначает боковые полосы вращения; символ ● указывает на положение ^{13}C -метки в молекуле исходного алкена.