

**Тема работы:**

Метод DFT для предсказания  $^{13}\text{C}$  ЯМР химических сдвигов углеводородных частиц, адсорбированных на Zn-модифицированных цеолитах

**Состав коллектива:**

Колганов Александр Александрович, аспирант четвёртого курса Института катализа СО РАН, м.н.с. отдела физико-химических методов исследования.

E-mail: [kolganov@catalysis.ru](mailto:kolganov@catalysis.ru)

Габриенко Антон Алексеевич, к.х.н., с.н.с. отдела физико-химических методов исследования, Института катализа СО РАН.

E-mail: [gabrienko@catalysis.ru](mailto:gabrienko@catalysis.ru), [a.gabrienko@g.nsu.ru](mailto:a.gabrienko@g.nsu.ru)

**Аннотация:**

$^{13}\text{C}$  MAS ЯМР спектроскопия является мощным методом изучения механизмов превращений углеводородов на гетерогенных катализаторах. Этот метод позволяет идентифицировать поверхностные интермедиаты и адсорбированные продукты на основе анализа их химических сдвигов углерода-13. Однако однозначная идентификация наблюдаемых сигналов может представлять собой сложную задачу из-за неопределенности природы образующихся поверхностных промежуточных продуктов и механизма взаимодействия адсорбированных частиц с активными центрами. Способом решения этой проблемы является применение DFT-расчетов для предсказания химических сдвигов предполагаемых интермедиатов. В рамках данной работы мы протестировали различные подходы для расчёта химических сдвигов поверхностных интермедиатов и, используя наилучший из них (TPSS/cc-pVTZ), рассчитали значения химического сдвига для широкого набора частиц – интермедиатов активации лёгких углеводородов на цеолите Zn-BEA.

**Постановка задачи:**

Расчёт химических сдвигов углерода-13 различных углеводородных интермедиатов на поверхности Zn-содержащего цеолита бета (Zn-BEA).

**Современное состояние научной проблемы**

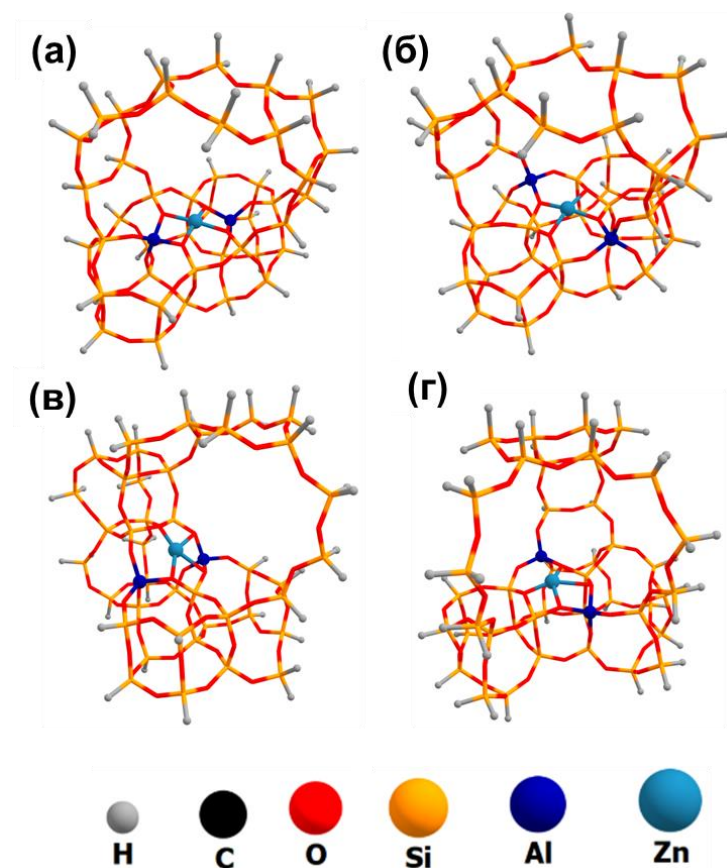
Zn-содержащие цеолиты являются перспективными катализаторами рациональной переработки  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$  углеводородов в ценные химические продукты [1-12]. Знания о механизмах реакций необходимы для улучшения активности и селективности катализаторов. Идентификация поверхностных интермедиатов методом  $^{13}\text{C}$  MAS ЯМР спектроскопии может дать необходимую информацию о механизме реакции [13-16]. К сожалению, однозначное отнесение наблюдаемых сигналов к определённым частицам или к молекулярным фрагментам не всегда возможна [17, 18]. Например, при адсорбции изобутена на цеолите  $\text{Zn}^{2+}$ /H-BEA наблюдались сигналы, которые либо можно отнести к  $\pi$ -

комплексу изобутена с  $Zn^{2+}$ , либо к частице  $\pi$ -аллильного типа с симметричной  $\eta^3$ -координацией к атому цинка. [12, 19, 20]. В качестве подхода для решения задачи корректного отнесения сигналов (химических сдвигов) можно использовать расчет значений химического сдвига  $\delta(^{13}C)$  для предполагаемых интермедиатов методом DFT. Мы провели апробацию различных подходов и рассчитали химические сдвиги углерода-13 для набора интермедиатов активации лёгких алканов и алкенов на поверхности цеолита Zn-BEA:  $\pi$ -комплексы пропилена, бутена-2 и изобутена с катионами  $Zn^{2+}$ ;  $\sigma$ -аллилцинк и 2-метил- $\sigma$ -аллилцинк; метилцинк, этилцинк, и *n*-пропилцинк. Мы также рассмотрели модели, содержащие катионы  $Zn^{2+}$ , расположенные в четырех различных положениях цеолитного каркаса, чтобы увидеть, как выбор модели, представляющей цеолит Zn-BEA, влияет на рассчитанное значение  $\delta(^{13}C)$ .

### **Методология расчётов**

Периодические структуры цинксодержащего цеолита BEA, чистого или содержащего углеводородные интермедиаты, были предварительно оптимизированы (VASP; рPBE-D3BJ/450 eV) с использованием ресурсов суперкомпьютера Snellius.

Цеолитные кластеры, состоящие из 43–46 T-атомов были сконструированы из периодических структур. Атомы каркаса вокруг атомов алюминия и цеолитная “клетка” вокруг углеводородных частиц были включены в состав цеолитного кластера. Краевые атомы кислорода заменены атомами водорода на расстоянии 1.47 Å [21] от ближайшего атома кремния. Структуры цеолитных кластеров изображены на рис. 1. Мы выбрали четыре возможных локализации катиона  $Zn^{2+}$ . Эти центры обозначены по кристаллографическим позициями атомов алюминия: T6T6, T8T8, T3T8, T4T7.



**Рис 1.** Молекулярные геометрии кластеров цеолита BEA с катионами цинка в различных положениях: T6T6(a), T8T8(б), T3T8(в), T4T7(г).

Все расчёты молекулярных цеолитных кластеров были проведены в программном пакете ORCA 5.0.1 с использованием ресурсов ИВЦ НГУ. Оптимизация геометрии кластеров была проведена с использованием функционала PBE0-D3BJ. Для атомов цеолитного каркаса (Si, Al, O, H<sub>красные</sub>) использовался базисный набор 6-31G(d), тогда как более крупный набор def2-tZVP использовался для внекаркасных атомов (Zn, C, H). Геометрии считались оптимизированными, когда среднеквадратичное значение сил, действующих на атомы и максимальное значение сил, не превышали  $10^{-6}$  и  $3 \cdot 10^{-5}$  отн. ед., соответственно.

Расчёты величин константы химического экранирования были выполнены с использованием метода GIAO. Для расчёта химических сдвигов мы протестировали следующие функционалы: meta-GGA функционал TPSS и его гибридная версия TPSS0 [22], гибридные функционалы PBE0,  $\omega$ B97X, M06-2X – а также три различных базисных набора, aug-cc-pVDZ, cc-pVTZ и pcsSeg-2. Для всех расчётов использовались алгоритм RIJCOSX и вспомогательные базисные наборы def2/J и def2/JK для ускорения вычислений.

## Результаты работы

Первоначальным результатом расчётов методом DFT являются не значения химического сдвига  $\delta(^{13}\text{C})$ , а константы химического экранирования  $\sigma(^{13}\text{C})$ . Значения  $\sigma(^{13}\text{C})$  преобразовывались в  $\delta(^{13}\text{C})$  по методу линейной регрессии, для которого использовали набор различных молекул с известным значением  $\delta(^{13}\text{C})$ : ТМС, этилен, пропан, пропилен, *транс*-бутен-2, *цис*-бутен-2, диаллилцинк, ди(2-метилаллил)цинк,  $(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Zn}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)$ , 3,3-диметилаллилцинкхлорид и 2-метилаллилцинкхлорид. Включение этих молекул в калибровочный набор обусловлено тем, что их структура и состав схожи с анализируемыми поверхностными частицами. Для поиска оптимального метода расчёта химических сдвигов мы сравнили рассчитанные с использованием различных функционалов/базисных наборов значения  $\delta(^{13}\text{C})$  метилцинка и  $\pi$ -комплекса пропилена с  $\text{Zn}^{2+}$ . Метилцинк, образующийся на цинксодержащих цеолитах BEA, ZSM-5, FER и MOR, характеризуется химическим сдвигом в диапазоне  $-19 - -21$  м.д. [16], а  $\pi$ -комплексы пропилена с катионами  $\text{Zn}^{2+}$  цеолитов Zn-BEA и Zn-ZSM-5 имеют значения  $\delta(^{13}\text{C})$  109–110 (для  $=\text{CH}_2$ ), 165–170 (для  $=\text{CH}-$ ) и 19–20 (для  $-\text{CH}_3$ ) м.д. [23]. Рассчитанные значения химических сдвигов представлены в таблице 1.

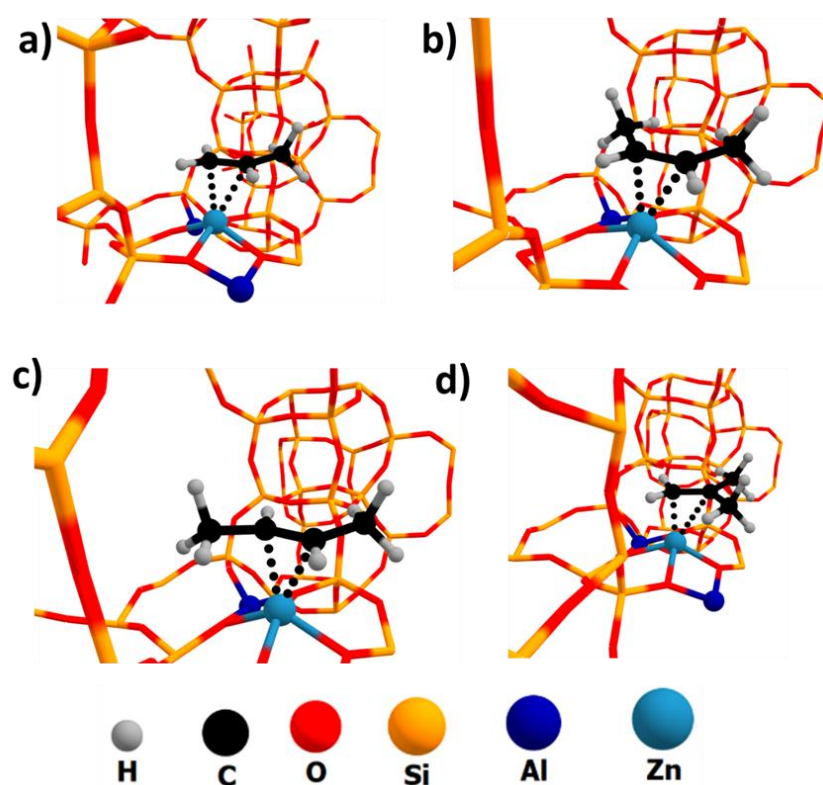
**Таблица 1.** Экспериментально полученные и теоретически предсказанные химические сдвиги углерода-13 для метилцинка и  $\pi$ -комплекса пропилена с катионом  $\text{Zn}^{2+}$ .

Метод	Химический сдвиг углерода-13 / м.д.			
	Метилцинк	$\pi$ -комплекс пропилена с $\text{Zn}^{2+}$		
	Zn-CH <sub>3</sub>	=CH <sub>2</sub>	=CH-	-CH <sub>3</sub>
Экспериментально наблюдаемый $\delta(^{13}\text{C})$	-19 – -20	109–110	165–170	19–20
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
$\omega$ 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

Для  $\pi$ -комплекса пропилена с  $Zn^{2+}$  все рассмотренные методы дают схожие значения  $\delta(^{13}C)$ , очень близкие к экспериментально наблюдаемым. Однако расчёты для метилцинка, в большинстве случаев, приводят к химическим сдвигам со значительными отклонениями (5–9 м.д.) от экспериментальных данных. Наилучший результат показывает функционал мета-GGA TPSS в комбинации с базисным набором cc-pVTZ. Чтобы проанализировать возможное влияние локального окружения различных катионов  $Zn^{2+}$  на предсказываемые значения химического сдвига, мы провели расчёты поверхностных частиц адсорбированных на четырёх различных центрах  $Zn^{2+}$ . Эти центры обозначены по кристаллографическим позициям атомов алюминия: Т6Т6, Т8Т8, Т3Т8, Т4Т7.

### Расчёт химических сдвигов $^{13}C$ для алкенов, адсорбированных на катионы $Zn^{2+}$

Результаты расчетов значений  $\delta(^{13}C)$  методом TPSS/cc-pVTZ для адсорбционных комплексов пропилена, бутенов-2 и изобутена на различных центрах  $Zn^{2+}$  в цеолите ВЕА, а также экспериментально наблюдаемые значения  $\delta(^{13}C)$  представлены в таблице 2. Геометрии адсорбционных комплексов алкенов на катионе цинка  $Zn^{2+}$  в позиции Т6Т6 показаны на рис. 2.



**Рис 2.** Геометрии адсорбционных комплексов алкенов на центре Т6Т6: пропилен (а), *цис*-бутен-2 (b), *транс*-бутен-2 (c), изобутен (d).

**Таблица 2.** Экспериментально полученные и теоретически предсказанные химические сдвиги углерода-13 для адсорбционных комплексов алкенов с различными типами катионов  $Zn^{2+}$  в цеолите Zn-BEA.

Алкен		Расчитанные $\delta(^{13}C)$ / м.д.				Экспериментально наблюдаемый $\delta(^{13}C)$ / м.д.	Источник
		T6T6	T8T8	T3T8	T4T7		
Пропилен	=CH <sub>2</sub>	109	106	106	108	109–110	[10, 23-25]
	=CH–	166	172	168	16	165–170	
	–CH <sub>3</sub>	23	25	25	25	19–20	
Изобутен	=CH <sub>2</sub>	94	91	100	97	90–94	[12, 26]
	=C<	196	208	187	196	200–208	
	–CH <sub>2</sub>	31; 28	32; 29	33; 30	33; 29	27	
<i>транс</i> -бутен-2	–CH <sub>2</sub>	21; 21	21; 21	23; 24	22; 22	18	[11]
	=CH–	142; 141	144; 144	145; 137	141; 140	140	
<i>цис</i> -бутен-2	–CH <sub>2</sub>	15; 16	16; 17	16; 18	19; 16	13	
	=CH–	138; 141	142; 144	145; 136	137; 144	140	

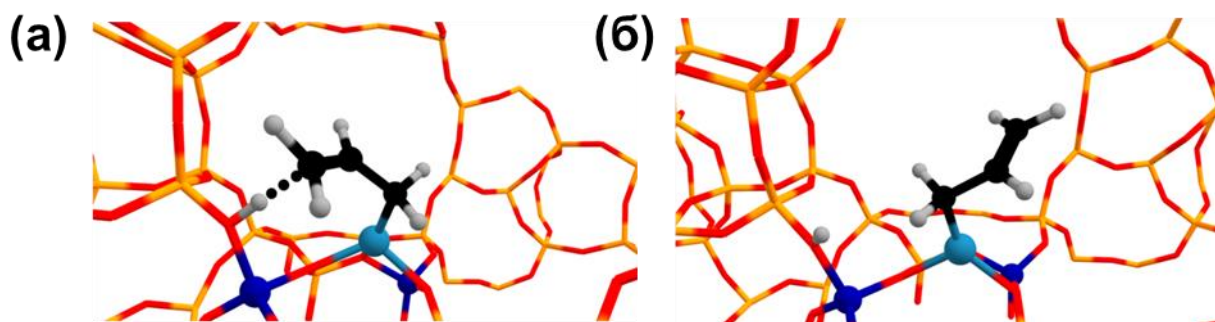
Значения  $\delta(^{13}C)$  для адсорбционных комплексов пропилена на центрах T6T6 и T4T7 соответствуют экспериментально полученным значениям. Химический сдвиг фрагмента =CH– пропилена на центре T8T8 больше остальных смещён в слабое поле. Такой эффект, вероятно, обусловлен координационной природой этого центра – катион  $Zn^{2+}$  в структуре T8T8 координирован только с двумя каркасными кислородами основной природы, тогда как другие катионы координируются к трём (T3T8, T4T7) или четырём (T6T6) основным кислородам. Асимметричная координация катиона цинка внутри пятичленного цеолитного кольца центра T3T8 также может влиять на смещение значений химического сдвига пропилена на данном центре. Результаты для  $\pi$ -комплексов изобутена следуют той же тенденции, что и для пропилена.

В случае адсорбционных комплексов обоих изомеров бутена-2 рассчитанные значения  $\delta(^{13}C)$  для =CH– групп очень хорошо согласуются с экспериментально наблюдаемыми, за исключением центра T8T8 по причинам, рассмотренным выше.

Рассчитанные химические сдвиги для групп =СН– бутенов-2, адсорбированных на центрах Т3Т8 и Т4Т7, незначительно отклоняются от эксперимента, вероятно, из-за асимметричной координации катионов  $Zn^{2+}$  в 5-членных кольцах цеолита ВЕА. Отметим, что во всех случаях химические сдвиги метильных групп немного отклоняются от экспериментально полученных значений (до 5 м.д.) по сравнению с химическими сдвигами других молекулярных фрагментов, которые отлично совпадают с экспериментом.

### Расчёт химических сдвигов $^{13}C$ для $\sigma$ -аллилцинковых частиц

Частицы  $\sigma$ -аллилцинка являются продуктами диссоциации аллильной связи С–Н алкенов на катионах цинка, что также приводит к образованию брэнстедовских кислотных центров (БКЦ). Важно отметить, что присутствие БКЦ даёт возможность существованию двух возможных конфигураций  $\sigma$ -аллилцинковых частиц за счет наличия или отсутствия дополнительного взаимодействием  $\pi$ -связи С=C с БКЦ (рис. 3). Взаимодействие  $\pi$ -связей с соседними БКЦ стабилизируют  $\sigma$ -аллилцинковые частицы на 30–50 кДж/моль по сравнению со “свободными” частицами. Характеристики спектров  $^{13}C$  СР/MAS ЯМР  $\sigma$ -аллилцинковых частиц, образующихся из пропилена и изобутена на Zn-содержащих цеолитах ВЕА и ZSM-5, были описаны в предыдущих работах нашего коллектива [10, 12, 24]. Экспериментально наблюдаемые значения  $\delta(^{13}C)$  для  $\sigma$ -аллилцинка составляют 26–27 (Zn–CH<sub>2</sub>–), 165–170 (=СН–) и 90–93 (=СН<sub>2</sub>) м.д. Для 2-метил- $\sigma$ -аллилцинка химические сдвиги составляют 27 (Zn–CH<sub>2</sub>–), 180 (=С<), 105 (=СН<sub>2</sub>) и 27 м.д. (–СН<sub>3</sub>). Предсказанные теоретически и экспериментально наблюдаемые значения химических сдвигов  $^{13}C$   $\sigma$ -аллилцинковые частиц представлены в таблице 3.



**Рис. 3.** Локальные геометрии  $\sigma$ -аллилцинка с (а) и без (б) взаимодействия  $\pi$ -связей с соседним БКЦ.

**Таблица 3.** Экспериментально полученные и предсказанные теоретически химические сдвиги углерода-13  $\sigma$ -аллилцинковых частиц. В скобках указаны значения химических сдвигов частиц с взаимодействием  $\pi$ -связей с БКЦ.

Zn <sup>2+</sup> -центр	$\delta(^{13}\text{C}) / \text{м.д.}$						
	$\sigma$ -аллилцинк			2-метил- $\sigma$ -аллилцинк			
	Zn-CH <sub>2</sub> -	=CH-	=CH <sub>2</sub>	Zn-CH <sub>2</sub> -	=C<	=CH <sub>2</sub>	-CH <sub>3</sub>
T6T6	20 (23)	139 (170)	108 (95)	28	146	108	30
T8T8	21 (27)	138 (171)	107 (94)	25	144	108	31
T3T8	23 (21)	136 (164)	111 (99)	24 (26)	145 (178)	107 (98)	29 (32)
T4T7	23 (22)	136 (169)	110 (96)	27 (27)	147 (187)	109 (90)	30 (28)
Экспериментально наблюдаемые значения	26–27	165–170	90–93	27	180	105	27
Источник	[23, 24]			[12]			

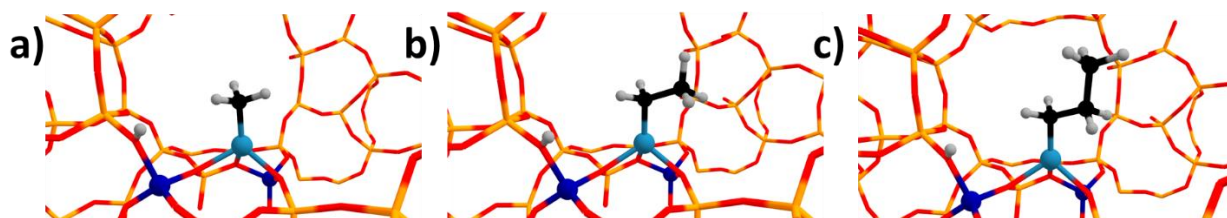
Хим. сдвиги фрагментов Zn-CH<sub>2</sub>- обоих типов  $\sigma$ -аллилцинков не имеют существенной разницы между двумя разными конфигурациями. Эти результаты близки к экспериментально полученным значениям 26–27 м.д. (для  $\sigma$ -аллилцинка) и 30 м.д. (для 2-метил- $\sigma$ -аллилцинк). Однако рассчитанные значения  $\delta(^{13}\text{C})$  для атомов углерода с двойной связью (H<sub>2</sub>C=CH- и H<sub>2</sub>C=C<) весьма заметно различаются в зависимости от конфигурации  $\sigma$ -аллилцинков. В структурах с взаимодействием  $\pi$ -связи и БКЦ значения  $\delta(^{13}\text{C})$  для атомов =CH- и =C< сдвинуты в слабое поле примерно на 31 и 37 м.д., соответственно, а для атомов =CH<sub>2</sub> – в сильное поле примерно на 13–14 м.д. по сравнению со “свободными”  $\sigma$ -аллилцинками. Примечательно, что рассчитанные значения  $\delta(^{13}\text{C})$  для аллилцинковых структур, характеризующихся взаимодействием  $\pi$ -связи с БКЦ очень близки к экспериментально наблюдаемым. В свою очередь, химические сдвиги для “свободных”  $\sigma$ -аллилцинков близки к таковым для алкенов в газовой фазе. Таким образом, можно сделать вывод, что наша DFT-методология не просто даёт корректные данные о значениях  $\delta(^{13}\text{C})$ , но и помогает выявить точную структуру детектируемых поверхностных частиц,



образующихся при превращении алкенов на Zn-содержащих цеолитах [10, 12, 24]. В частности, нами получено, что ранее наблюдаемые формы  $\sigma$ -аллилцинка, обладают дополнительной  $\pi$ -связью с соседними БКЦ.

#### Расчёт химических сдвигов $^{13}\text{C}$ для алкилцинковых частиц

Алкилцинковые частицы являются интермедиатам активации лёгких алканов (метана, этана и пропана) на катионах  $\text{Zn}^{2+}$  в цеолитах [6, 7, 24, 27-31]. Геометрии метилцинка, этилцинка и *n*-пропилцинка на центре Т4Т7 представлены на рис. 4. Метилцинк имеет химический сдвиг в спектрах  $^{13}\text{C}$  MAS ЯМР в районе  $-19 - -21$  м.д. [7, 27-29]. Для этилцинка значения химического сдвига  $\delta(^{13}\text{C})$  составляет  $-0.5$  и  $9.2-12.5$  м.д. для  $\text{Zn}-\text{CH}_2$  и  $-\text{CH}_3$  фрагментов, соответственно [6, 30]. Для *n*-пропилцинка наблюдались в эксперименте химические сдвиги в области  $12.2, 12.4$  ( $\text{Zn}-\text{CH}_2-$ ),  $19.5$  м.д. ( $-\text{CH}_2-$ ) и  $20.3, 20.7$  ( $-\text{CH}_3$ ) [6, 24, 31]. Предсказанные теоретически и экспериментально наблюдаемые значения химических сдвигов  $^{13}\text{C}$  алкилцинков представлены в таблице 4.



**Рис. 4.** Локальные геометрии цинк-алкильных частиц на центре Т4Т7: (а) метилцинк, (б) этилцинк и (в) *n*-пропилцинк.

**Таблица 4.** Экспериментально полученные и предсказанные теоретически химические сдвиги углерода-13 цинк-алкильных частиц.

$\text{Zn}^{2+}$ -центр	$\delta(^{13}\text{C})$ , м.д.					
	Метилцинк		этилцинк		<i>n</i> -Пропилцинк	
	$\text{Zn}-\text{CH}_3$	$\text{Zn}-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_3$	$\text{Zn}-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}_3$
Т6Т6	-14	6	12	15	25	24
Т8Т8	-15	5	12	19	25	25
Т3Т8	-15	6	14	14	25	23
Т4Т7	-17	3	13	14	25	24
Экспериментально наблюдаемые значения	$-19 - -21$	$-0.5$	$9.2, 12.5$	$12.2, 12.4$	$19.5$	$20.3, 20.7$

Значения  $\delta(^{13}\text{C})$ , рассчитанные для трех видов алкилцинка, достаточно схожи и слабо зависят от локализации центра  $\text{Zn}^{2+}$ . Отметим, что наилучшим образом значения сходятся для алкилцинков на центре T4T7. Данные таблицы 4 показывают, что для всех изученных случаев используемый метод расчета слегка завышает значение химического сдвига метильной группы по сравнению с экспериментально наблюдаемым. Таким образом, можно сделать вывод, что природа этой ошибки носит систематический характер. Например, такая погрешность в расчетах может возникнуть из-за вращательно-колебательных движений подвижных концевых метильных групп, которые могут повлиять на величину рассчитываемого химического сдвига. Однако правильное определение такого эффекта для системы “углеводород+цеолит” потребует огромных вычислительных мощностей и времени. Тем не менее, представленные результаты показывают, что метод TPSS/cc-pVTZ позволяет корректно рассчитывать значения  $\delta(^{13}\text{C})$  для различных углеводородных интермедиатов, адсорбированных на поверхности цеолитов.

#### **Грантовая поддержка**

Данная работы была выполнена при поддержке гранта РФФИ “Аспиранты” за номером 20-33-90093

#### **Эффект от использования кластера ИВЦ НГУ.**

Кластер был использован для квантово-химических расчётов для оптимизации геометрии цеолитных кластеров, которые требуют значительных вычислительных ресурсов, в особенности оперативной памяти. Также вычислительные мощности кластера были использованы для расчёта величин химических сдвигов. Подобные вычисления можно проводить только с использованием суперкомпьютеров подобных кластеру ИВЦ НГУ. Таким образом эффект от использования кластера значительный, без него нельзя получить подобного рода результаты.

#### **Список литературы.**

1. Mole T., Anderson J. R., Creer G. The Reaction of Propane over ZSM-5-H and ZSM-5-Zn Zeolite Catalysts // *Applied Catalysis*. – 1985. – Т. 17, № 1. – С. 141–154.
2. Han S., Kaufman E. A., Martenak D. J., Palermo R. E., Pearson J. A., Walsh D. E. Direct Partial Oxidation of Methane over ZSM-5 Catalyst - Zn-ZSM-5 Catalyst Studies // *Catal. Lett.* – 1994. – Т. 29, № 1-2. – С. 27-32.
3. Kumar N., Lindfors L. E. Modification of the ZSM-5 Zeolite Using Ga and Zn Impregnated Silica Fibre For the Conversion of n-Butane Into Aromatic Hydrocarbons // *Catalysis Letters*. – 1996. – Т. 38, № 3-4. – С. 239–244.
4. Frash M. V., van Santen R. A. Activation of Ethane in Zn-exchanged Zeolites: A Theoretical Study // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2000. – Т. 2, № 5. – С. 1085–1089.
5. Lubango L. M., Scurrell M. S. Light alkanes aromatization to BTX over Zn-ZSM-5 catalysts // *App. Catal. A: Gen.* – 2002. – Т. 235. – С. 265–272.
6. Kolyagin Y. G., Ivanova I. I., Pirogov Y. A.  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  MAS NMR Studies of Light Alkanes Activation over MFI Zeolite Modified by Zn Vapour // *Solid State Nucl. Magn. Reson.* – 2009. – Т. 35, № 2. – С. 104–112.

7. Gabrienko A. A., Arzumanov S. S., Luzgin M. V., Stepanov A. G., Parmon V. N. Methane Activation on Zn<sup>2+</sup>-Exchanged ZSM-5 Zeolites. The Effect of Molecular Oxygen Addition // *J. Phys. Chem. C.* – 2015. – T. 119, № 44. – C. 24910–24918.
8. Chen X., Dong M., Niu X., Wang K., Chen G., Fan W., Wang J., Qin Z. Influence of Zn Species in HZSM-5 on Ethylene Aromatization // *Chinese Journal of Catalysis.* – 2015. – T. 36, № 6. – C. 880–888.
9. 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. – T. 8, № 16. – C. 4018–4029.
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<sup>2+</sup> Cations or ZnO Species on the Reaction Occurrence? // *The Journal of Physical Chemistry C.* – 2019. – T. 123, № 45. – C. 27573–27583.
11. 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<sup>2+</sup> Cations or ZnO Clusters, Are More Efficient for Olefin Aromatization? <sup>13</sup>C Solid-State NMR Investigation of n-But-1-ene Transformation on Zn-Modified Zeolite // *ACS Catalysis.* – 2020. – T. 10, № 23. – C. 14224–14233.
12. 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<sup>2+</sup> and ZnO Species on the Reaction Occurrence Revealed with Solid-State NMR and FTIR Spectroscopy // *The Journal of Physical Chemistry C.* – 2021. – T. 125, № 28. – C. 15343–15353.
13. Blasco T. Insights into Reaction Mechanisms in Heterogeneous Catalysis Revealed by in Situ NMR Spectroscopy // *Chemical Society Reviews.* – 2010. – T. 39, № 12. – C. 4685–4702.
14. Ivanova I. I., Kolyagin Y. G. Impact of In Situ MAS NMR Techniques to the Understanding of the Mechanisms of Zeolite Catalyzed Reactions // *Chem. Soc. Rev.* – 2010. – T. 39, № 12. – C. 5018–5050.
15. Stepanov A. G. Basics of Solid-State NMR for Application in Zeolite Science: Material and Reaction Characterization // *Zeolites and Zeolite-like Materials / Sels B. F., Kustov L. M. Elsevier Inc., 2016.* – C. 137–188.
16. 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. – T. 1, № 5. – C. 224–230.
17. 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 <sup>13</sup>C MAS NMR Characterization of Surface Intermediates in Zeolite Catalysis // *Physical Chemistry Chemical Physics.* – 2020. – T. 22, № 41. – C. 24004–24013.
18. 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. – T. 124, № 11. – C. 6242–6252.
19. Kheir A. A., Howard T., Haw J. F. In Situ NMR Observation of a  $\pi$ -Allylic Intermediate on Zinc Oxide Catalyst // *J. Am. Chem. Soc.* – 1994. – T. 116. – C. 10839–10840.
20. 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<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) // *J. Phys. Chem. C.* – 2012. – T. 116, № 40. – C. 21430–21438.
21. 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 [Cu-O-Cu](2+) Motif Relevant for Ni, Co, Fe, Ag, and Au? // *Catalysis Science & Technology.* – 2017. – T. 7, № 7. – C. 1470–1477.

22. 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. – T. 91, № 14. – C. 146401.
23. 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. – T. 123, № 50. – C. 30473–30485.
24. 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 // *J. Phys. Chem. C*. – 2010. – T. 114, № 29. – C. 12681–12688.
25. Ivanova I. I., Kolyagin Y. G., Ordonsky V. V., Asachenko E. V., Pasyukova E. M., Pirogov Y. A. Surface Species Formed During Propane Aromatization over Zn/MFI Catalyst as Determined by In Situ Spectroscopic Techniques // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – 2009. – T. 305, № 1-2. – C. 47–53.
26. 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<sup>2+</sup> and ZnO Species on the Reaction Occurrence Revealed by <sup>13</sup>C MAS NMR // *ChemPhysChem*. – 2021. – T. 22. – C. 1-10.
27. Kolyagin Y. G., Ivanova I. I., Ordonsky V. V., Gedeon A., Pirogov Y. A. Methane Activation over Zn-Modified MFI Zeolite: NMR Evidence for Zn-Methyl Surface Species Formation // *J. Phys. Chem. C*. – 2008. – T. 112, № 50. – C. 20065–20069.
28. 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. – T. 21, № 7. – C. 673-679.
29. 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<sup>2+</sup> and ZnO Species for Methane Activation on Zn-Modified Zeolite // *ACS Catalysis*. – 2017. – T. 7, № 3. – C. 1818–1830.
30. 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 Nucl. Magn. Reson.* – 2009. – T. 35, № 2. – C. 113–119.
31. Kolyagin Y. G., Ordonsky 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. – T. 238, № 1. – C. 122–133.