

**ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ МАЛЫХ НАПРЯЖЕННЫХ
АЛИЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРОЦЕССЕ
КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ТРАНСФОРМАЦИИ МЕТАНОЛА НА ЦЕОЛИТЕ H-ZSM-5**

В.Ю. Долуда, А.В. Быков, М.Г. Сульман, А.И. Сидоров, Н.В. Лакина, Э.М. Сульман

Валентин Юрьевич Долуда *, Алексей Владимирович Быков, Александр Иванович Сидоров, Наталия Валерьевна Лакина, Эсфирь Михайловна Сульман

Кафедра биотехнологии и химии, Тверской государственный технический университет, наб. А. Никитина 22, Тверь, Российская Федерация, 170026

E-mail: doludav@yandex.ru*, bykov@science.tver.ru, sidorov@science.tver.ru, lakina@yandex.ru, sulman@online.tver.ru

Михаил Геннадьевич Сульман

Кафедра стандартизации, сертификации и управления качеством, Тверской государственный технический университет, наб. А. Никитина 22, Тверь, Российская Федерация, 170026

E-mail: science@science.tver.ru

В статье приведены результаты исследования формирования напряженных углеводородов в процессе каталитической трансформации метанола в углеводороды на цеолите H-ZSM-5. Обнаружено образование следующих напряженных циклических соединений: 1,1-диметилциклопропана, 1,2 - диметилциклопропана, 1,1,2 - триметилциклопропана, 1,2,3 – триметилциклопропана, 1,1,2,2 – тетраметилциклопропана, 1,1,2,3 – тетраметилциклопропана. Установлен нестационарный характер образования напряженных циклических углеводородов с выраженным максимумом скорости образования углеводородов и последующей дезактивацией катализатора. Определено влияние температуры на выход напряженных углеводородов. Так, при увеличении температуры реакционного процесса до 400 °С на 350 ч реакции происходит образование максимума скорости реакции и накопление напряженных углеводородов увеличивается до 8-8,5 г(Угл)/(кг(Кат)-ч. Дальнейшее увеличение температуры реакции приводит к снижению скорости накопления напряженных углеводородов. Также установлено влияние скорости подачи метанола на образование напряженных углеводородов: увеличение скорости подачи метанола с 0,02 мл/мин до 0,16 мл/мин способствует увеличению скорости образования напряженных углеводородов до 37 г(Угл)/(кг(Кат)-ч). Представлены результаты физико-химического исследования отработанного H-ZSM-5 методами хемосорбции аммиака, сорбции азота, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Физико- химическое исследование образцов катализаторов до и после проведения процесса трансформации метанола с образованием напряженных углеводородов показали двукратное уменьшение количества кислотных центров с 1,2 ммоль(NH₃)/г(обр.) до 0,3 ммоль(NH₃)/г(обр.) и значительное снижение площади микропор с 294 м²/г для исходного образца до 16 м²/г для образца после реакции. Методом РФЭ спектроскопии установлено, что в состав поверхности образца H-ZSM-5 входит углерод, кислород, кремний и алюминий. На поверхности исходного катализатора концентрация углерода составляет 4,3 ат.%, при этом концентрация углерода увеличивается до 14,1 ат.% в процессе реакции. Также во время реакции происходит уменьшение содержания кислорода на поверхности катализатора с 59,9 до 53,4 ат.% и кремния с 35,5 до 32,1 ат.%, что свидетельствует об образовании поверхностного слоя углерода.

Ключевые слова: напряженные углеводороды, цеолит, H-ZSM-5, трансформация метанола в углеводороды

PECULIARITIES OF SMALL STRAINED ALICYCLE COMPOUNDS FORMATION IN CATALYTIC TRANSFORMATION OF METHANOL OVER ZEOLITE H-ZSM-5

V.Yu. Doluda, A.V. Bykov, M.G. Sulman, A.I. Sidorov, N.V. Lakina, E.M. Sulman

Valentin Yu. Doluda*, Alexey V. Bykov, Alexander I. Sidorov, Natalia V. Lakina, Esfir M. Sulman
Department of Biotechnology and Chemistry, Tver State Technical University, Nab. A. Nikitina, 22, Tver, 170026, Russia

E-mail: doludav@yandex.ru*, bykov@science.tver.ru, sidorov@science.tver.ru, lakina@yandex.ru, sulman@online.tver.ru

Mikhail G. Sulman

Department of Standardization, Certification and Quality Management, Tver State Technical University, Nab. A. Nikitina, 22, Tver, 170026, Russia

E-mail: science@science.tver.ru

The article presents the results of strained hydrocarbons formation study during the catalytic transformation of methanol into hydrocarbons on zeolite H-ZSM-5. The formation of the following strained cyclic compounds was determined: 1,1-dimethylcyclopropane, 1,2-dimethylcyclopropane, 1,1,2-trimethylcyclopropane, 1,2,3-trimethylcyclopropane, 1,1,2,2-tetramethylcyclopropane, 1,1,2,3-tetramethylcyclopropane. The non-stationary character of strained cyclic hydrocarbons formation with a pronounced hydrocarbons formation rate maximum and subsequent deactivation of the catalyst was found. The temperature effect on strained hydrocarbons yield was evaluated. Thus, with an increase in the process reaction temperature up to 400 °C, a maximum of strained hydrocarbons accumulation rate was achieved as 8-8.5 g(Hyd)/(kg(Cat)·h) on 350 h of reaction, and a further increase in the reaction temperature leads to a decrease in the strained hydrocarbons accumulation rate. The effect of the methanol feed rate on the strained hydrocarbons formation rate was also studied. An increase in the methanol feed rate from 0.02 ml/min to 0.16 ml/min results in increase in the strained hydrocarbons formation rate up to 37 g (Hyd)/(kg(Cat)·h). The article presents results of H-ZSM-5 physicochemical study used by ammonia chemisorption, nitrogen physisorption, X-ray photoelectron spectroscopy. Physicochemical studies of catalyst samples after the methanol transformation process to form strained hydrocarbons showed a twofold decrease in the number of acid sites from 1.2 mmol(NH₃)/g (sample) to 0.3 mmol (NH₃)/g(sample) and a significant decrease in surface area of micropores from 294 m²/g for the initial sample to 16 m²/g for the sample after the reaction. The X-ray diffraction spectroscopy method showed that the composition of the catalysts H-ZSM-5 surface includes carbon, oxygen, silicon and aluminum. Carbon concentration was found to be 4.3 at.% on the surface of the initial catalyst. While the carbon concentration increases up to 14.1 at.% during the reaction. Also oxygen content on the catalysts surface decreases from 59.9 to 53.4 at%, silica concentration decreases from 35.5 to 32.1 at.%. The following indicates the formation of a carbon surface layer over the catalysts.

Key words: strained hydrocarbons, zeolite, H-ZSM-5, methanol transformation to hydrocarbons

Для цитирования:

Долуда В.Ю., Быков А.В., Сульман М.Г., Сидоров А.И., Лакина Н.В., Сульман Э.М. Особенности формирования малых напряженных алициклических соединений в процессе каталитической трансформации метанола на цеолите H-ZSM-5. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2018. Т. 61. Вып. 12. С. 74–80

For citation:

Doluda V. Yu., Bykov A. V., Sulman M. G., Sidorov A. I., Lakina N. V., Sulman E. M. Peculiarities of small strained alicycle compounds formation in catalytic transformation of methanol over zeolite H-ZSM-5. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Tekhnol.* 2018. V. 61. N 12. P. 74–80

ВВЕДЕНИЕ

Синтез структурно напряженных алициклических углеводородов, в особенности малых циклов, представляет значительный интерес в свя-

зи с их высокой энергетической ценностью [1-15]. При этом малые циклы могут быть использованы в качестве ракетного или авиационного горючего [1-4], а также в синтезе лекарственных препаратов [5-8], гербицидов и инсектицидов [9-15]. В насто-

ящее время известно несколько основных методов синтеза напряженных алициклических соединений [1-7]: а) синтез из ациклических соединений с использованием реакций конденсации; б) синтез из ароматических и гетероциклических соединений, в основном посредством их каталитического гидрирования; в) синтез взаимными превращениями циклических соединений в результате изомеризации; г) синтез малых циклов на основании взаимодействия непредельных углеводородов с diazometаном и д) синтез напряженных углеводородов на гетерогенных катализаторах, способных синтезировать высокорекреационный карбен. Вышеуказанные методы, чаще всего, являются многостадийными, в связи с чем выход напряженных соединений остается крайне невысоким и составляет от 2 до 50%. Одним из возможных путей увеличения эффективности получения напряженных углеводородов является применение структурированных каталитических систем, способствующих формированию как непредельных соединений, так и карбена [16]. Формирование циклических и непредельных углеводородов достаточно широко изучено в процессе трансформации метанола в углеводороды с использованием цеолитов в качестве катализаторов [17]. Кроме того, в процессе трансформации метанола возможно формирование карбена [18-20]. Содержание напряженных углеводородов в реакционной смеси при каталитической трансформации метанола обычно не превышает 0,5 мас. %, что сопоставимо с некоторыми результатами традиционных способов синтеза напряженных углеводородов [16-20]. Увеличение содержания напряженных углеводородов в реакционной среде возможно в результате проведения процесса трансформации при оптимальных условиях. Для этого необходимо определить влияние температуры, давления, времени контакта метанола с катализатором и его концентрации на выход напряженных углеводородов.

МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Методика подготовки катализаторов

Образец H-ZSM-5 (HKCCorp, HongKong, степень кристалличности 85%, $d_{\text{част}} = 1-10$ мкм) $m = 10$ г кальцинировался при 550 °С в течение 6 ч, после чего помещался в эксикатор для охлаждения и затем обрабатывался раствором NH_4NO_3 с концентрацией 1 моль/л на протяжении 4 ч, с повторной сушкой при 105 °С и кальцинированием при 550 °С.

Методики определения физико-химических характеристик образцов катализаторов

Для определения количества кислотных центров, находящихся на поверхности исходного катализатора и катализатора после проведения реакции, был использован анализатор хемосорбции газов Chemosorb 4580. Для проведения анализа 0,5 г катализатора помещался в кварцевую кювету, затем кювета продувалась гелием со скоростью 10 мл/мин в течение 4 ч при температуре 550 °С, после охлаждения образца до температуры 25 °С производилась подача реакционной смеси газов 10 об.% аммиака в гелии в течение 1 ч. В дальнейшем производился нагрев кюветы до 550 °С со скоростью 10 °С мин. Количество десорбированного аммиака определялось при помощи катарометра и предварительно построенной калибровочной прямой. Объем поглощенного аммиака был пересчитан на количество поверхностных кислотных центров.

Определение общей площади поверхности катализаторов производилось методом низкотемпературной сорбции азота, для чего были построены изотермы адсорбции азота с использованием анализатора сорбции газов Beckmancoulter. Для этого 0,1 г образца катализатора помещался в кювету и продувался гелием в течение 30 мин с целью предварительной очистки поверхности катализатора. Затем, для проведения сорбции, в кювету с образцом подавался азот. Количество адсорбированного азота определялось по падению давления в аналитической кювете. Расчет общей площади поверхности катализатора производился с использованием модели Т-графика.

Определение поверхностного состояния Al и Si проводилось методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. РФЭ спектры были получены с помощью спектрометра ЭС 2403 М-Т. Для возбуждения использовалось характеристическое $\text{MgK}\alpha$ излучение ($h\nu = 1253,6$ эВ). Мощность источника излучения 200 Вт. Спектры записаны при давлении не меньше 10^{-8} Па с предварительно дегазированных в сверхвысоком вакууме образцов.

Методика проведения реакции трансформации метанола

На рис. 1 приведена установка для проведения каталитической трансформации метанола в углеводороды.

В смеситель 6, нагретый до температуры 350 °С и заполненный стеклянными шариками, подается метанол с расходом 0,02-0,16 мл/мин насосом 7, при этом происходит образование га-

зовой смеси. Газовая смесь метанола и азота попадает в реактор 8, также нагретый до 350 °С, заполненный оксидом алюминия (6,4 г), где происходит синтез диметилового эфира, который отделяется от воды и метанола в холодильнике 9 и поступает в реактор 10, нагретый до необходимой реакционной температуры (350, 400, 450, 500 °С), заполненный цеолитом (6,4 г). В дальнейшем реакционная смесь направляется в конденсатор. Анализ реакционной смеси проводился с использованием газового хроматомаcс-спектрометра в соответствии с ГОСТ Р 52714-2007.

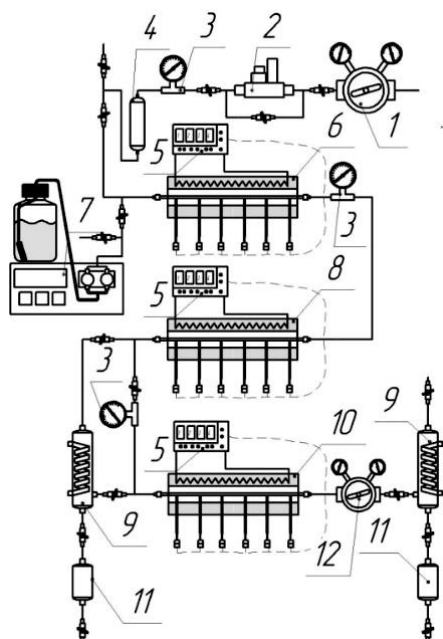


Рис. 1. Установка каталитической трансформации метанола: 1 – редуктор давления азота, 2 – дозатор массового расхода азота, 3 – манометр, 4 – буферная емкость, 5 – контроллер температуры, 6 – испаритель, 7 – насос для подачи метанола, 8 – реактор синтеза диметилового эфира, 9 – холодильник, 10 – реактор синтеза углеводородов, 11 – коллектор фракций, 12 – регулятор давления в системе

Fig. 1. Methanol catalytic transformation reaction set up: 1 – gas pressure reducer, 2 – nitrogen mass flow controller, 3 – manometer, 4 – buffer tank, 5 – temperature controller, 6 – evaporator, 7 – methanol feed pump, 8 – dimethylether synthesis reactor, 9 – condenser, 10 – hydrocarbons synthesis reactor, 11 – sample fraction collector, 12 – system pressure regulator

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

В составе реакционной смеси было идентифицировано шесть напряженных циклически соединений, включая: 1,1-диметилциклопропан; 1,2-диметилциклопропан; 1,1,2-триметилциклопропан; 1,2,3-триметилциклопропан; 1,1,2,2-тетраметилциклопропан; 1,1,2,3-тетраметилциклопропан.

Выход напряженных соединений рассчитывался по суммарному количеству вышеперечисленных соединений. Максимальная достигнутая скорость образования напряженных углеводородов составляет 8-8,5 г(Угл)/(кг(Кат)·ч) (рис. 2). При температуре реакции 350 °С (рис. 2) наблюдается постоянная скорость накопления напряженных углеводородов в 2-2,5 г(Угл)/(кг(Кат)·ч) в течение первых 100 ч работы, после чего происходит плавное увеличение скорости до 6,5-7г(Угл)/(кг(Кат)·ч) с последующим резким замедлением реакции. При увеличении температуры реакционного процесса до 400 °С наблюдается образование максимума скорости накопления напряженных углеводородов в 8-8,5 г(Угл)/(кг(Кат)·ч) на 350 ч реакции. Дальнейшее увеличение температуры реакции приводит к снижению максимальной скорости накопления напряженных углеводородов до 7,2 г(Угл)/(кг(Кат)·ч) при 450 °С и 6 г(Угл)/(кг(Кат)·ч) при 500 °С. Некоторое уменьшение скорости накопления напряженных углеводородов при 450 °С и 500 °С может быть связано с увеличением скорости изомеризации напряженных углеводородов.

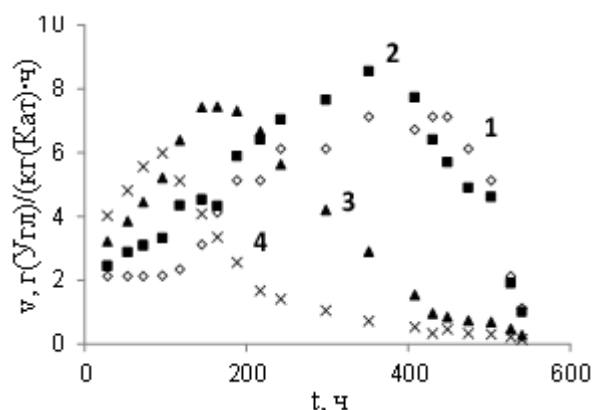


Рис. 2. Зависимость скорости накопления напряженных углеводородов от времени при различных реакционных температурах: 1 – 350 °С, 2 – 400 °С, 3 – 450 °С, 4 – 500 °С

Fig. 2. Reaction curves of hydrocarbons accumulation rate vs time for different reaction temperatures. 1 – 350 °С, 2 – 400 °С, 3 – 450 °С, 4 – 500 °С

При увеличении скорости подачи метанола с 1,2 мл/ч до 9,6 мл/ч (рис. 3) наблюдается увеличение скорости образования напряженных углеводородов до 37 г(Угл)/(кг(Кат)·ч). Также происходит сдвиг максимума накопления напряженных углеводородов с 370 ч до 90 ч и ускорение дезактивации катализатора, что может быть объяснено увеличением скорости накопления углерода в порах катализатора.

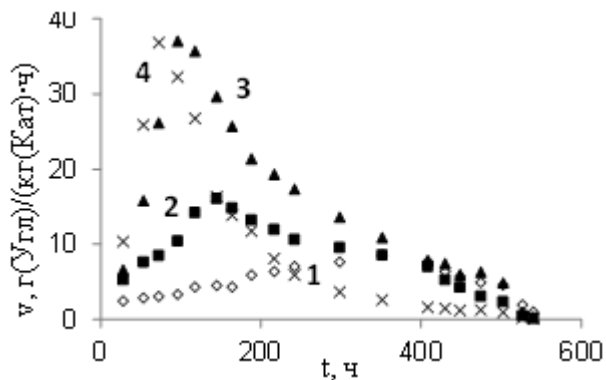


Рис. 3. Зависимость скорости накопления напряженных углеводородов от времени при различных скоростях подачи метанола; мл/ч: 1 – 1,2, 2 – 2,4, 3 – 4, 8, 4 – 9,6.

Fig. 3. Reaction curves of hydrocarbons accumulation rate vs time for different initial methanol feed rate; ml/h: 1 – 1,2, 2 – 2,4, 3 – 4,8, 4 – 9,6.

При исследовании десорбции аммиака с поверхности цеолита наблюдается образование двух характеристических пиков (рис. 4): первый пик возникает в диапазоне 280-320 °С и относится к слабо адсорбированному аммиаку, второй характеристический пик возникает в интервале температур 450-600 °С и относится к прочно адсорбированному аммиаку. Исходный образец характеризуется наибольшей интенсивностью пиков десорбции аммиака, в то время как для образцов после проведения экспериментов интенсивность пиков значительно падает. Так, для образца после 100 ч работы наблюдается двукратное уменьшение количества кислотных центров с 1,2 ммоль(NH₃)/г (обр.) до 0,7 ммоль(NH₃)/г(обр.) (табл. 1), а при работе катализатора в течение 500 ч происходит дальнейшее снижение числа кислотных центров до 0,3 ммоль(NH₃)/г(обр.).

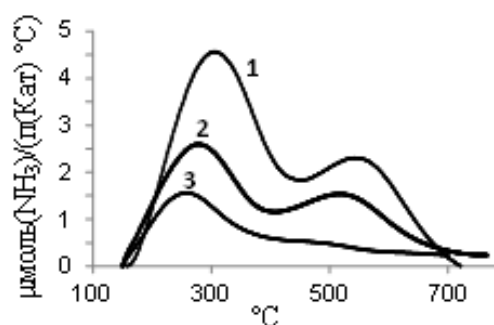


Рис. 4. Кривая десорбции аммиака с поверхности катализатора H-ZSM-5 для 1) исходного образца, 2) образца после 100 ч работы, 3) образца после 500 ч работы

Fig. 4. Ammonia temperature programmed desorption curves for H-ZSM-5 sample 1) initial sample, 2) sample after 100 h of operation, 3) sample after 500 h of operation

В процессе работы катализатора наблюдается значительное снижение площади микропор (табл. 1) с 294 м²/г для исходного образца до 158 м²/г для образца после 100 ч работы и до 16 м²/г для образца, отработавшего 500 ч, что связано с блокировкой микропор формирующимся в процессе трансформации метанола углеродом. Также происходит некоторое увеличение площади поверхности мезопор с 33 м²/г для исходного образца до 45 м²/г для образца после 500 ч работы, что может быть объяснено как образованием дополнительной поверхности в процессе формирования углеродного слоя на поверхности катализатора, так и частичной деградацией микропор цеолита в процессе трансформации метанола в углеводороды.

Таблица 1

Физико-химические характеристики поверхности катализатора H-ZSM-5

Table 1. Physicochemical characteristics of surface of H-ZSM-5 catalysts sample

Образец	N _{уд} NH ₃ ммоль г	Площадь поверхности по модели Т-графика	
		мезопор, м ² /г	микропор, м ² /г
1. H-ZSM-5 исходный	1,2	33	294
2. H-ZSM-5 после 100 ч работы	0,7	38	158
3. H-ZSM-5 после 500 ч работы	0,3	45	16

По данным РФЭ спектроскопии в состав поверхности цеолита входит углерод, кислород, кремний и алюминий (рис. 5).

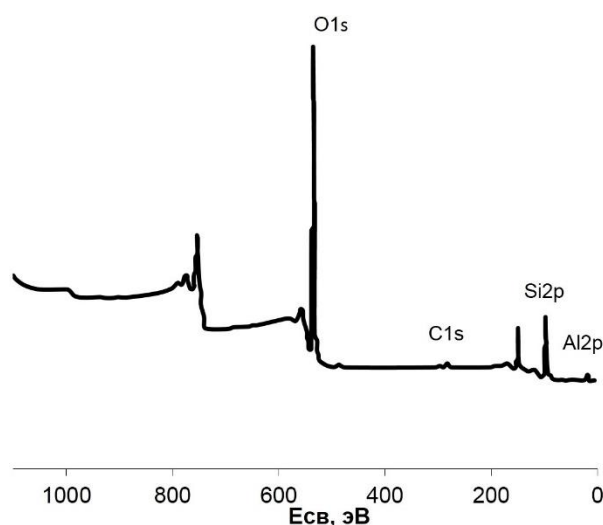


Рис. 5. РФЭ спектр исходного образца H-ZSM-5

Fig. 5. XPS spectra of initial H-ZSM-5 sample

При этом содержание углерода на поверхности исходного катализатора составляет 4,3 ат. % (табл. 2) и увеличивается до 14,1 ат. % в процессе работы. Кроме того, несколько уменьшается содержание кислорода на поверхности цеолита с 59,9 до 53,4 ат.% и кремния с 35,5 до 32,1 ат.%, что свидетельствует об образовании поверхностного слоя углерода.

Таблица 2

Содержание элементов на поверхности цеолита H-ZSM-5
Table 2. Element composition of the surface of H-ZSM-5 sample

Элемент	Содержание ат. %	
	Исходный образец	Образец после 500 ч работы
C	4,3	14,1
O	59,9	53,4
Al	0,4	0,4
Si	35,5	32,1

На основании физико-химических данных можно предположить, что частичное заполнение пор цеолита углеродом и образование более мелких микропор способствует увеличению выхода напряженных алициклических углеводородов, что согласуется с экспериментальными зависимостями скорости образования напряженных углеводородов (рис. 2, 3).

ЛИТЕРАТУРА

1. Meijere A., Kozhushkov S., Schill H. Three membered ring based molecular architectures. *Chem. Rev.* 2006. N 106. P. 4926-4996. DOI: 10.1021/cr0505369.
2. Lukin K., Kozhushkov S., Andrievsky A., Ugrak B., Zefirov N.J. Synthesis of branched triangulanes. *Org. Chem.* 1991. N 56. P. 6176-6179. DOI: 0022-3263/91/1956-6176.
3. Ramazanov I.R., Kadikova R.N., Zosim T.P., Nadrshina Z.I., Usein M. Dzhemilev U.M. Cyclopropanation of [2,2']biadamantylidene with Me₃Al-CH₂I₂ reagent. *Mendeleev Commun.* 2016. V. 26. N 5. P. 434-436. DOI: 10.1016/j.mencom.2016.09.024.
4. Yashin N.V., Averina E.B., Gerdov S.M., Kuznetsova T.S., Zefirov N.S. Catalytic cyclopropanation of methylenecyclobutanes using ethyl nitrodiazoacetate. Synthesis of spirohexane amino acids. *Tetrahedron Lett.* 2003 V. 44. N 45. P. 8241-8244. DOI: 10.1016/j.tetlet.2003.09.083.
5. Frank D., Kozhushkov S.I., Labahn T., de Meijere A. Cyclopropyl building blocks in organic synthesis. Part 81: Striving for unusually strained oxiranes: epoxidation of spirocyclopropanated methylenecyclopropanes. *Tetrahedron.* 2002. V. 58. N 35. P. 7001-7007. DOI: 10.1016/S0040-4020(02)00695-6.
6. Novak I. Strain in [n]triangulanes. *Tetrahedron Lett.* 2010. V. 51. N 21. P. 2920-2923. DOI: 10.1016/j.tetlet.2010.03.108.
7. Zhang X., Pan L., Wang Li, Zou J. Review on synthesis and properties of high-energy-density liquid fuels: Hydrocarbons, nanofluids and energetic ionic liquids. *Chem. Eng. Sci.* 2018. V. 180. P. 95-125. DOI: 10.1016/j.ces.2017.11.044.

ВЫВОДЫ

Каталитическое получение малых напряженных алициклических соединений с использованием цеолитов является альтернативой традиционным методам синтеза. В ходе проведения экспериментов выявлено формирование напряженных углеводородов: 1,1-диметилциклопропан, 1,2-диметилциклопропан, 1,1,2-триметилциклопропан, 1,2,3-триметилциклопропан, 1,1,2,2-тетраметилциклопропан, 1,1,2,3-тетраметилциклопропан. Накопление напряженных углеводородов имеет нестационарный характер, во всех проведенных экспериментах прослеживается образование максимума скорости накопления напряженных углеводородов с дальнейшим ее снижением. Образование максимума связано с накоплением отложенного углерода в порах катализатора и уменьшением размеров пор. Дальнейшее накопление углерода приводит к полной блокировке пор и дезактивации катализатора. Увеличение температуры процесса трансформации метанола с 350 °С до 400 °С незначительно увеличивает скорость накопления напряженных углеводородов, а дальнейшее увеличение температуры процесса трансформации метанола до 500 °С снижает скорость накопления напряженных углеводородов. Также установлено, что увеличение расхода метанола способствует значительному росту скорости образования напряженных углеводородов.

Работа выполнена в рамках гранта РФФИ 17-08-00568.

REFERENCES

1. Meijere A., Kozhushkov S., Schill H. Three membered ring based molecular architectures. *Chem. Rev.* 2006. N 106. P. 4926-4996. DOI: 10.1021/cr0505369.
2. Lukin K., Kozhushkov S., Andrievsky A., Ugrak B., Zefirov N.J. Synthesis of branched triangulanes. *Org. Chem.* 1991. N 56. P. 6176-6179. DOI: 0022-3263/91/1956-6176.
3. Ramazanov I.R., Kadikova R.N., Zosim T.P., Nadrshina Z.I., Usein M. Dzhemilev U.M. Cyclopropanation of [2,2']biadamantylidene with Me₃Al-CH₂I₂ reagent. *Mendeleev Commun.* 2016. V. 26. N 5. P. 434-436. DOI: 10.1016/j.mencom.2016.09.024.
4. Yashin N.V., Averina E.B., Gerdov S.M., Kuznetsova T.S., Zefirov N.S. Catalytic cyclopropanation of methylenecyclobutanes using ethyl nitrodiazoacetate. Synthesis of spirohexane amino acids. *Tetrahedron Lett.* 2003 V. 44. N 45. P. 8241-8244. DOI: 10.1016/j.tetlet.2003.09.083.
5. Frank D., Kozhushkov S.I., Labahn T., de Meijere A. Cyclopropyl building blocks in organic synthesis. Part 81: Striving for unusually strained oxiranes: epoxidation of spirocyclopropanated methylenecyclopropanes. *Tetrahedron.* 2002. V. 58. N 35. P. 7001-7007. DOI: 10.1016/S0040-4020(02)00695-6.
6. Novak I. Strain in [n]triangulanes. *Tetrahedron Lett.* 2010. V. 51. N 21. P. 2920-2923. DOI: 10.1016/j.tetlet.2010.03.108.
7. Zhang X., Pan L., Wang Li, Zou J. Review on synthesis and properties of high-energy-density liquid fuels: Hydrocarbons, nanofluids and energetic ionic liquids. *Chem. Eng. Sci.* 2018. V. 180. P. 95-125. DOI: 10.1016/j.ces.2017.11.044.

8. **Takeuchi K., Horiguchi A., Inagaki S.** Highly strained tricyclic molecules: tricyclo[p.q.0.01,f]alkanes and phosphatricyclo[m.1.0.01,3]alkanes. *Tetrahedron*. 2005. V. 61. N 10. P. 2601-2606. DOI: 10.1016/j.tet.2005.01.066.
9. **Radenković S., Gutman I., Đorđević S.** Strain in strain-free benzenoid hydrocarbons: The case of phenanthrene. *Chem. Phys. Lett.* 2015. V. 625. P. 69-72. DOI: 10.1016/j.cplett.2015.02.039.
10. **Keshavarz M. H., Zamani M., Atabaki F., Monjezi K.H.** Reliable approach for prediction of heats of formation of polycyclic saturated hydrocarbons using recently developed density functionals. *Comput. Theoret. Chem.* 2013. V. 1011. P. 30-36. DOI: 10.1016/j.comptc.2013.01.015.
11. **Zeiger D.N., Liebman J.F.** The strain energy of fluorinated cyclopropanes: quantum chemical realization of homodesmotic, diagonal and ultradiagonal approaches. *J. Molec. Struct.* 2000. V. 556. N 1-3. P. 83-94. DOI: 10.1016/S0022-2860(00)00654-2.
12. **Hölderich W.F., Bikkum H.** Zeolites and related materials in organic syntheses. Brønsted and Lewis Catalysis. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 2001. V. 137. P. 821-910. DOI: 10.1016/S0167-2991(01)80260-3.
13. **Pichierri F.** Hypercubane: DFT-based prediction of an Oh-symmetric double-shell hydrocarbon. *Chem. Phys. Lett.* 2014. V. 612. P. 198-202. DOI: 10.1016/j.cplett.2014.08.032.
14. **Karpushenkava L.S., Kabo G.J., Bazyleva A.B.** Structure, frequencies of normal vibrations, thermodynamic properties, and strain energies of the cage hydrocarbons C_nH_n in the ideal-gas state. *J. Molec. Struct.: THEOCHEM*. 2009. V. 913. N 1-3. P. 43-49. DOI: 10.1016/j.theochem.2009.07.016.
15. **Shyamala B., Lal S., Chowdhury A., Namboothiri I.N., Kumbhakarna N.** Cubane decomposition pathways – A comprehensive study. *Combust. Flame*. 2018. V. 197. P. 111-119. DOI: 10.1016/j.combustflame.2018.07.016.
16. **Haw J., Nicholas J., Song W., Deng F., Wang Z., Xu T., Heneghan C.J.** Roles for cyclopentenyl cations in the synthesis of hydrocarbons from methanol on zeolite catalyst HZSM-5. *J. Am. Chem. Soc.* 2000. N 122. P. 4763-4775. DOI: 10.1021/ja994103x.
17. **Долуда В.Ю., Лакина Н.В., Матвеева В.Г., Сульман М.Г., Сульман Э.М.** Модификация алюмосиликата H-ZSM-5 и исследование его каталитической активности в процессе трансформации метанола в углеводороды. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 2. С. 79-82.
18. **Catizzone E., Cirelli Z., Aloise A., Lanzafame P., Migliori M., Giordano G.** Methanol conversion over ZSM-12, ZSM-22 and EU-1 zeolites: from DME to hydrocarbons production. *Catal. Today*. 2018. V. 304. P. 39-50. DOI: 10.1016/j.cattod.2017.08.037.
19. **Wang C.M., Wang Y.D., Xie Z.K.** Elucidating the dominant reaction mechanism of methanol-to-olefins conversion in H-SAPO-18: A first-principles study. *Chin. J. Catal.* 2018. V. 39. N 7. P. 1272-1279. DOI: 10.1016/S1872-2067(18)63064-5.
20. **Wispelaere K., Martínez-Espín J.S., Hoffmann M.J., Svelle S., Olsbye U., Bligaard T.** Understanding zeolite-catalyzed benzene methylation reactions by methanol and dimethyl ether at operating conditions from first principle microkinetic modeling and experiments, *Catal. Today*. 2018. V. 312. P. 35-43. DOI: 10.1016/j.cattod.2018.02.042.
8. **Takeuchi K., Horiguchi A., Inagaki S.** Highly strained tricyclic molecules: tricyclo[p.q.0.01,f]alkanes and phosphatricyclo[m.1.0.01,3]alkanes. *Tetrahedron*. 2005. V. 61. N 10. P. 2601-2606. DOI: 10.1016/j.tet.2005.01.066.
9. **Radenković S., Gutman I., Đorđević S.** Strain in strain-free benzenoid hydrocarbons: The case of phenanthrene. *Chem. Phys. Lett.* 2015. V. 625. P. 69-72. DOI: 10.1016/j.cplett.2015.02.039.
10. **Keshavarz M. H., Zamani M., Atabaki F., Monjezi K.H.** Reliable approach for prediction of heats of formation of polycyclic saturated hydrocarbons using recently developed density functionals. *Comput. Theoret. Chem.* 2013. V. 1011. P. 30-36. DOI: 10.1016/j.comptc.2013.01.015.
11. **Zeiger D.N., Liebman J.F.** The strain energy of fluorinated cyclopropanes: quantum chemical realization of homodesmotic, diagonal and ultradiagonal approaches. *J. Molec. Struct.* 2000. V. 556. N 1-3. P. 83-94. DOI: 10.1016/S0022-2860(00)00654-2.
12. **Hölderich W.F., Bikkum H.** Zeolites and related materials in organic syntheses. Brønsted and Lewis Catalysis. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 2001. V. 137. P. 821-910. DOI: 10.1016/S0167-2991(01)80260-3.
13. **Pichierri F.** Hypercubane: DFT-based prediction of an Oh-symmetric double-shell hydrocarbon. *Chem. Phys. Lett.* 2014. V. 612. P. 198-202. DOI: 10.1016/j.cplett.2014.08.032.
14. **Karpushenkava L.S., Kabo G.J., Bazyleva A.B.** Structure, frequencies of normal vibrations, thermodynamic properties, and strain energies of the cage hydrocarbons C_nH_n in the ideal-gas state. *J. Molec. Struct.: THEOCHEM*. 2009. V. 913. N 1-3. P. 43-49. DOI: 10.1016/j.theochem.2009.07.016.
15. **Shyamala B., Lal S., Chowdhury A., Namboothiri I.N., Kumbhakarna N.** Cubane decomposition pathways – A comprehensive study. *Combust. Flame*. 2018. V. 197. P. 111-119. DOI: 10.1016/j.combustflame.2018.07.016.
16. **Haw J., Nicholas J., Song W., Deng F., Wang Z., Xu T., Heneghan C.J.** Roles for cyclopentenyl cations in the synthesis of hydrocarbons from methanol on zeolite catalyst HZSM-5. *J. Am. Chem. Soc.* 2000. N 122. P. 4763-4775. DOI: 10.1021/ja994103x.
17. **Doluda V.Yu., Lakina N.V., Matveeva V.G., Sulman M.G., Sulman E.M.** Modification of aluminosilicate H-ZSM-5 and investigation of their catalytic properties in methanol to hydrocarbons transformation. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 2. P. 79-82 (in Russian).
18. **Catizzone E., Cirelli Z., Aloise A., Lanzafame P., Migliori M., Giordano G.** Methanol conversion over ZSM-12, ZSM-22 and EU-1 zeolites: from DME to hydrocarbons production. *Catal. Today*. 2018. V. 304. P. 39-50. DOI: 10.1016/j.cattod.2017.08.037.
19. **Wang C.M., Wang Y.D., Xie Z.K.** Elucidating the dominant reaction mechanism of methanol-to-olefins conversion in H-SAPO-18: A first-principles study. *Chin. J. Catal.* 2018. V. 39. N 7. P. 1272-1279. DOI: 10.1016/S1872-2067(18)63064-5.
20. **Wispelaere K., Martínez-Espín J.S., Hoffmann M.J., Svelle S., Olsbye U., Bligaard T.** Understanding zeolite-catalyzed benzene methylation reactions by methanol and dimethyl ether at operating conditions from first principle microkinetic modeling and experiments, *Catal. Today*. 2018. V. 312. P. 35-43. DOI: 10.1016/j.cattod.2018.02.042.

Поступила в редакцию 01.12.2017
Принята к опубликованию 19.10.2018

Received 01.12.2017
Accepted 19.10.2018