

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

УДК 530.145:541.27 + 539.21.072:546.5

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КЛАСТЕРОВ СЕРЕБРА  
С ДИГИДРОКВЕРЦЕТИНОМ**

**Яна Андреевна Громова<sup>1</sup>, Александр Юрьевич Ермилов<sup>1</sup>, Татьяна Игоревна Шабатина<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия

<sup>2</sup> Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана,  
Москва, Россия

**Автор, ответственный за переписку:** Яна Андреевна Громова,  
chemyaninka@mail.ru

**Аннотация.** Методом функционала плотности (DFT) в параметризации B3LYP5 рассчитаны структуры малых кластеров серебра ( $Ag_n$ ,  $n = 1-3$ ) и их комплексы с дигидрокверцетином. Лиганд дигидрокверцетин (DHQ) относится к классу природных флавоноидов и обладает выраженными антиоксидантными и противовоспалительными свойствами. Сочетание наночастиц серебра с таким лигандом может привести к созданию новых форм лекарственных препаратов с еще более выраженными терапевтическими свойствами. В структурной формуле дигидрокверцетина имеются несколько активных центров координации атомов серебра по его функциональным группам. В работе оценены тенденции в геометрическом строении и энергии взаимодействия комплексов серебра с DHQ в зависимости от размера металлического кластера. Наиболее устойчивыми являются комплексы тримера серебра с DHQ при координации атомов по –ОН-группе (C3, кольцо A) и –ОН-группам (C3', C4', кольцо B), энергии диссоциации комплексов составили 13,2 и 13,0 ккал/моль соответственно.

**Ключевые слова:** наночастицы серебра, кластеры серебра, природные флавоноиды, дигидрокверцетин, метод функционала плотности

DOI: 10.55959/MSU0579-9384-2-2026-67-5-307-314

**Финансирование.** Работа выполнена в рамках государственного задания МГУ имени М.В. Ломоносова, тема № 121031300176-3 и при финансовой поддержке Программы развития Московского университета–2024 в рамках государственного задания МГУ имени М.В. Ломоносова № AAAA-A21-121011590090-7.

**Для цитирования:** Громова Я.А., Ермилов А.Ю., Шабатина Т.И. Взаимодействие кластеров серебра с дигидрокверцетином // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2026. Т. 67. № 5. С. 307–314.

## ORIGINAL ARTICLE

## INTERACTION OF SILVER CLUSTERS WITH DIHYDROQUERCETIN

Yana A. Gromova<sup>1</sup>, Alexander Yu. Ermilov<sup>1</sup>, Tatyana I. Shabatina<sup>1,2</sup><sup>1</sup> Lomonosov Moscow State University, Faculty of Chemistry, Moscow, Russia<sup>2</sup> Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russia**Corresponding author:** Yana A. Gromova, [chemyaninka@mail.ru](mailto:chemyaninka@mail.ru)

**Abstract.** Using the density functional theory (DFT) method with B3LYP5 parametrization, the structures of small silver clusters ( $\text{Ag}_n$ ,  $n = 1-3$ ) and their complexes with dihydroquercetin were calculated. The ligand dihydroquercetin (DHQ) belongs to the class of flavonoids and possesses pronounced antioxidant properties. The combination of silver nanoparticles (AgNPs) with such a ligand may lead to the creation of new forms of medicinal preparations with even more pronounced therapeutic properties. There are several active coordination centers in the structural formula of DHQ for Ag atoms with its functional groups. In this work, trends in the geometric structure and interaction energy of Ag–DHQ complexes were evaluated depending on the size of the metal cluster. The most stable complexes are those of the  $\text{Ag}_3$  with the ligand upon coordination of atoms via the –OH group (C3, ring A) and –OH groups (C3', C4', ring B), the dissociation energies of the complexes amounted to 13.2 and 13.0 kcal/mol respectively.

**Keywords:** silver nanoparticles, silver clusters, dihydroquercetin, natural flavonoids, density functional theory

**Financial Support.** The work was carried out as part of the state assignment of Lomonosov Moscow State University, No. 121031300176-3 and with the financial support of the Moscow University Development Programme–2024 as part of the state assignment of Lomonosov Moscow State University No. AAAA-A21-121011590090-7.

**For citation:** Gromova Ya.A., Ermilov A.Yu., Shabatina T.I. Interaction of silver clusters with dihydroquercetin // Vestn. Mosk. un-ta. Ser. 2. Khimiya. 2026. T. 67. № 5. S. 307–314.

Природные полифенольные соединения все больше привлекают внимание в областях биомедицины и фармацевтики благодаря широкому спектру биологической активности, относительно низкой токсичности и высокой биосовместимости. Среди таких соединений особое место занимают флавоноиды – обширный класс вторичных метаболитов растений, широко распространенных в природе. Биологическая активность флавоноидов во многом определяется особенностями их химического строения, включая наличие нескольких гидроксильных групп, карбонильного углерода, ароматических колец и сопряженных систем, способных участвовать в реакциях переноса электрона. Такие структурные фрагменты влияют на способность флавоноидов взаимодействовать с активными формами кислорода, ионами переходных металлов и

различными биомолекулами, что лежит в основе их антиоксидантных, противовоспалительных и цитопротекторных свойств [1].

В последние годы исследователи уделяют большое внимание поиску и созданию новых гибридных систем, сочетающих природные биологически активные молекулы и наноструктурированные материалы, что позволяет повысить их стабильность, биодоступность и эффективность. Особый интерес представляют металлические наночастицы: AgNPs, AuNPs, CuNPs, PtNPs, PdNPs и их оксидные формы. Стабильность и биосовместимость металлических наночастиц во многом зависят от природы стабилизирующих агентов, используемых в процессе их синтеза. Полифенольные соединения, включая дигидрокверцетин, представляют интерес в качестве восстановителей и стабилизаторов при

синтезе металлических наночастиц. Благодаря выраженным восстановительным свойствам DHQ способен участвовать в восстановлении ионов металлов, а также одновременно выступать в роли стабилизирующего агента, адсорбируясь на их поверхности. Такой подход соответствует принципам «зеленой химии», предполагающим использование природных соединений для получения наноматериалов в мягких и экологически безопасных условиях. Из литературы известно, что наиболее высокие концентрации DHQ обнаружены в древесине и коре лиственницы (*Larix sibirica*, *Larix gmelinii*, *Larix decidua*), а также в тканях сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris*). Помимо хвойных пород, дигидрокверцетин обнаружен в винограде (*Vitis vinifera*), яблоне (*Malus domestica*), клубнике (*Fragaria ananassa*), чернике (*Vaccinium myrtillus*), луке, а также в некоторых лекарственных растениях, например расторопше пятнистой (*Silybum marianum*) [2].

Таким образом, восстановление и дальнейшая адсорбция лиганда дигидрокверцетина на поверхности металлических наночастиц может приводить к формированию новых гибридных наноструктур, что безусловно является перспективным направлением, отвечающим требованиям современной науки [3–5].

Интерес нашей научной группы заключается в формировании гибридных систем на основе наночастиц серебра и функциональных лигандов с выраженными терапевтическими свойствами. Сочетание выраженной биологической активности дигидрокверцетина с антимикробными свойствами серебра может приводить к формированию многофункциональных наноконструктов AgNPs-DHQ с повышенным терапевтическим потенциалом. Для более глубокого понимания механизма стабилизации наночастиц серебра дигидрокверцетином в рамках текущего исследования были осуществлены расчеты методом функционала плотности.

Цель настоящей работы – выявление оптимального «места координации» атомов Ag в лиганде, а также оценка прочности образующихся комплексов кластеров серебра ( $Ag_1$ ,  $Ag_2$ ,  $Ag_3$ ) с лигандом на основании рассчитанных значений энергий диссоциации.

#### Методика расчета

Для расчета геометрического строения кластеров серебра ( $Ag_1$ ,  $Ag_2$ ,  $Ag_3$ ) с дигидрокверцетином был выбран метод функционала плотности в параметризации B3LYP5. На всех атомах

(Ag, C, O, H) выбран атомный базис def2-svp [6]. Для описания атомов серебра использовано приближение псевдопотенциала Штутгартской группы в варианте ECP28MDF [6]. По результатам расчетов были найдены оптимальные геометрические структуры, подтвержденные отсутствием мнимых частот в стационарных точках. Расчеты были выполнены с помощью программ GAMESS-US [7] и FireFly8.0 [8].

#### Результаты и их обсуждение

##### Особенности строения молекулы дигидрокверцетина

Молекула дигидрокверцетина имеет характерный для флавоноидов каркас типа C6–C3–C6, состоящий из двух ароматических колец (А и В), соединенных гетероциклом С. В структуре этого соединения присутствуют несколько –ОН-групп, включая катехольный фрагмент в кольце В (C3', C4'), а также –ОН-группы в положениях 3, 5 и 7. Кроме того, молекула содержит карбонильную группу в положении C4, которая в сочетании с соседними –ОН-группами формирует потенциальные центры координационного связывания DHQ с атомами серебра (рис. 1, А). Наличие этих структурных элементов во многом определяет химическую реакционную способность и биологическую активность дигидрокверцетина. –ОН-группы C3', C4' в кольце В, а также –ОН-группа при C3 и карбонильный фрагмент C4 являются ключевыми центрами, ответственными за восстановительные свойства молекулы и ее способность к хелатированию ионов металлов.

Для структурной формулы, приведенной на рис. 1, А, возможны два *цис/транс*-изомера, различающихся расположением атома Н и ОН-группы относительно насыщенного цикла (рис. 1, Б). Низшим по энергии является изомер, в котором имеется удлиненная водородная связь ОН-группы с карбонильным кислородом.

Как было упомянуто ранее, в молекуле дигидрокверцетина присутствуют несколько кислородных атомов, по которым возможна координация серебра. Далее мы рассмотрим все «сайты» координации последовательно. Следует отметить, что особенности геометрии кластеров серебра разных размеров  $Ag_n$  ( $n = 1, 2, 3$ ) подробно представлены в наших предыдущих исследованиях [9, 10].

##### Комплексы $Ag_1$ -DHQ

Расчеты были начаты с комплекса, включающего атом серебра, связанный с разными

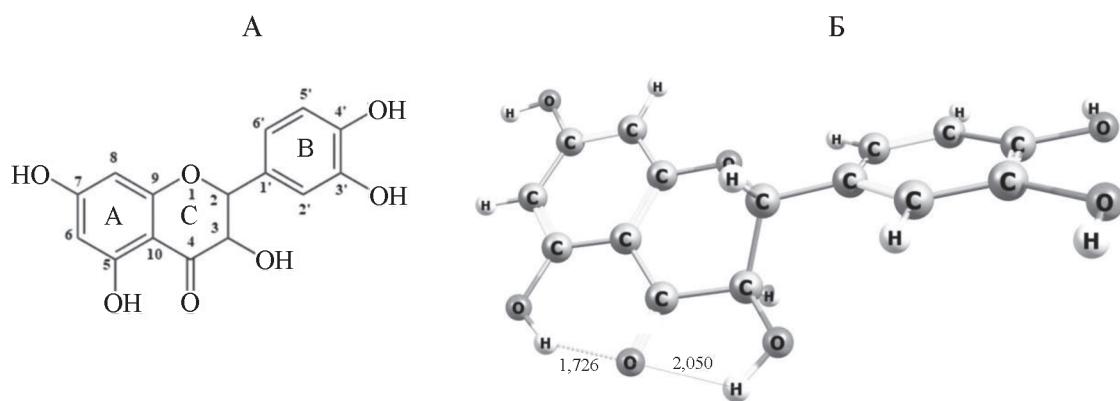


Рис. 1. Структурная формула дигидрокверцетина (А); равновесная структурная формула дигидрокверцетина при оптимизации геометрии молекулы (Б)

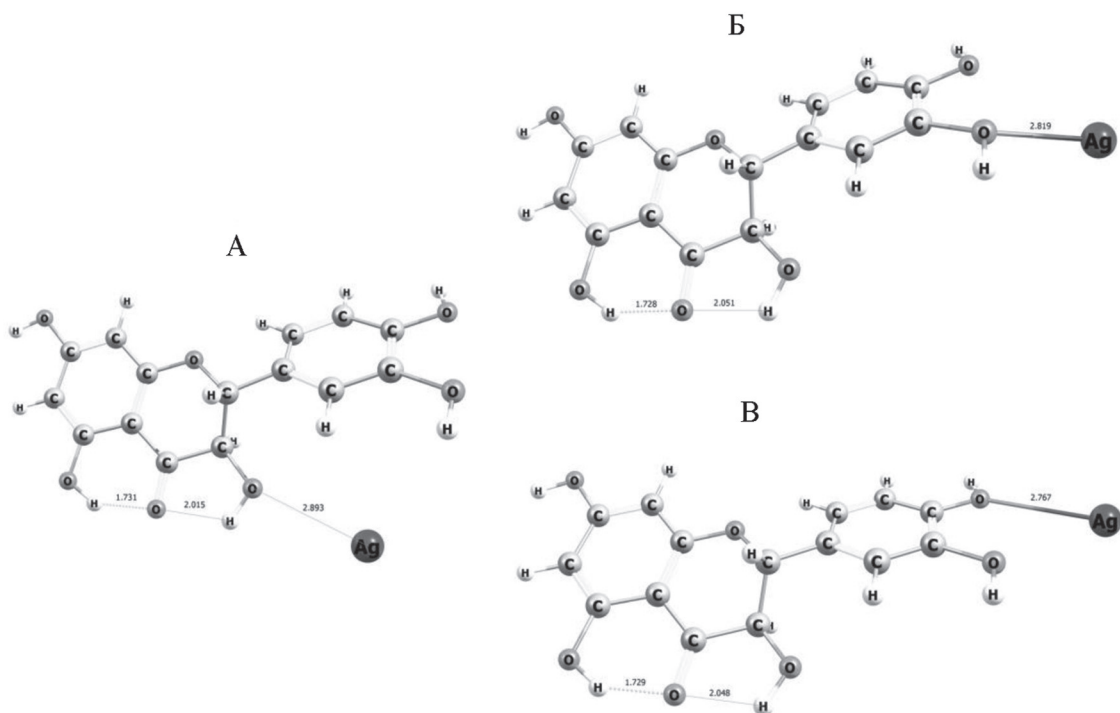


Рис. 2. Структуры комплексов AgI–DHQ: координация атома по –ОН (С3) (А); координация атома по –ОН (С3') (Б); координация атома по –ОН (С4') (В)

кислородными центрами в молекуле DHQ: карбонильный центр при С4, –ОН (С5), –ОН (С7), –ОН (С3), а также –ОН-группы кольца В (С3', С4'). Многообразие исходных структур комплексов в отношении координации атома серебра можно объяснить необходимостью оптимизации дальнейших расчетов для кластеров  $\text{Ag}_2$  и  $\text{Ag}_3$ . Предполагается депротонирование –ОН-групп при связывании с кластерами серебра. Расстояние Ag–О при координации атома по карбонильному центру (С4) довольно

велико ( $>3 \text{ \AA}$ ), что означает очень слабое взаимодействие, энергия связи составила 1,0 ккал/моль.

При координации атома по –ОН (С5) расстояние Ag–О также достаточно велико ( $\sim 3 \text{ \AA}$ ), однако энергия связывания заметно выше и составляет 1,4 ккал/моль.

Рассчитанная структура в случае координации атома серебра по –ОН (С7) характеризуется еще большим расстоянием Ag–О, а энергия связывания составила всего 1,1 ккал/моль. Более успешные результаты были получены при

координации атома по –ОН (С3) и –ОН-группам кольца В (С3', С4'). Результаты расчетов представлены на рис. 2.

Была также рассчитана структура комплекса  $Ag_1$ -DHQ при координации по –ОН (С3). Расстояние Ag–О заметно короче (~2,9 Å) по сравнению с ранее рассмотренными геометриями, комплекс более устойчив: энергия связывания достигает 2,5 ккал/моль (рис. 2, А).

Еще более стабильные комплексы образуются при координации атома по –ОН-группам кольца В (С3', С4'). Вопреки ожиданиям, в этих случаях энергии связывания максимальны и сопоставимы (по 3,8 ккал/моль для С3' и С4'), расстояния Ag–О отличаются еще меньшей длиной: 2,819 и 2,767 Å соответственно (рис. 2, Б, В). Таким образом, наибольшую энергию связывания показывают комплексы, в которых координация металла происходит в периферийное ароматическое кольцо В лиганда дигидрокверцетина.

### Комплексы $Ag_2$ -2H-DHQ

Как и для атома серебра, для димера существует несколько мест координации атомов металла. В рамках данной составляющей расчетов мы рассмотрели случаи координации димера по карбонильному центру (С4), по –ОН-группам кольца В (С3', С4') и –ОН-группе при С3. Предполагается депротонирование –ОН-групп при связывании с кластерами серебра. Выбор данных «сайтов» координации связан с особенностями строения молекулы лиганда, а также позитивными результатами, представленными выше для атома серебра.

Была рассчитана структура комплекса димера серебра при координации по карбонильному центру (С4), энергия связывания комплекса кластера  $Ag_2$  с DHQ составила 8,0 ккал/моль. Это величина ожидаемо больше, чем в случае

комплексов на основе атомов серебра. Однако в сравнении с индивидуальной молекулой лиганда одна из водородных связей практически разорвана: значение расстояния О...Н превышает 2,667 Å (стандартное значение длины водородной связи ~1,7 Å).

Значительно более устойчивым является комплекс с координацией димера серебра по кислородным атомам в кольце В при С3' и С4', энергия связывания составила 10,4 ккал/моль. Его структура изображена на рис. 3, Б. Следует отметить, что ожидаемым результатом было формирование мостиковой структуры с образованием цикла ОН...Ag...Ag...О<sub>H</sub>, однако такой изомер не реализуется, так как происходит перегруппировка в процессе оптимизации структуры.

Чуть более устойчивым оказался комплекс, в котором димер координируется по –ОН (С3) (рис. 3, А). В этом случае энергия связывания составила 10,2 ккал/моль. Приведенные результаты расчетов кластеров  $Ag_2$  с дигидрокверцетином подтверждают тенденцию к увеличению энергии связывания с ростом размера кластера.

### Комплексы $Ag_3$ -2H-DHQ

Структура комплекса  $Ag_3$ -2H-DHQ с координацией металла в периферийное ароматическое кольцо В приведена на рис. 4, Б. Длины связей Ag–О практически одинаковы для С3' и С4' и составили 2,563 и 2,567 Å соответственно. Энергия связывания выше в сравнении с комплексами на основе Ag и  $Ag_2$  и достигает 13,0 ккал/моль.

Альтернативная координация металлического кластера тримера по –ОН (С3) дает геометрию, представленную на рис. 4, А. Энергия связывания для этого комплекса составила 13,2 ккал/моль.

Нельзя не отметить комплекс с координацией кластера тримера при карбонильном центре (С4). Его энергия связывания составила

### Энергия связывания комплексов кластеров серебра с дигидрокверцетином для разных «сайтов» координации

| Комплексы на основе кластеров Ag с лигандом | Сайт координации атомов Ag, E (ккал/моль) |                              |                              |                                |                                                 |
|---------------------------------------------|-------------------------------------------|------------------------------|------------------------------|--------------------------------|-------------------------------------------------|
|                                             | C <sub>4</sub><br>(–C(O))                 | C <sub>5</sub><br>(кольцо А) | C <sub>7</sub><br>(кольцо А) | C <sub>3</sub><br>(гетероцикл) | C <sub>3</sub> '/C <sub>4</sub> '<br>(кольцо В) |
| Ag–DHQ                                      | 0,998                                     | 1,41                         | 1,14                         | 2,48                           | 3,84 (по С3') и 3,78 (по С4')                   |
| Ag <sub>2</sub> -2H-DHQ                     | 8,03                                      | –                            | –                            | 10,21                          | 10,42                                           |
| Ag <sub>3</sub> -2H-DHQ                     | 12,19                                     | –                            | 6,20                         | 13,20                          | 12,95                                           |

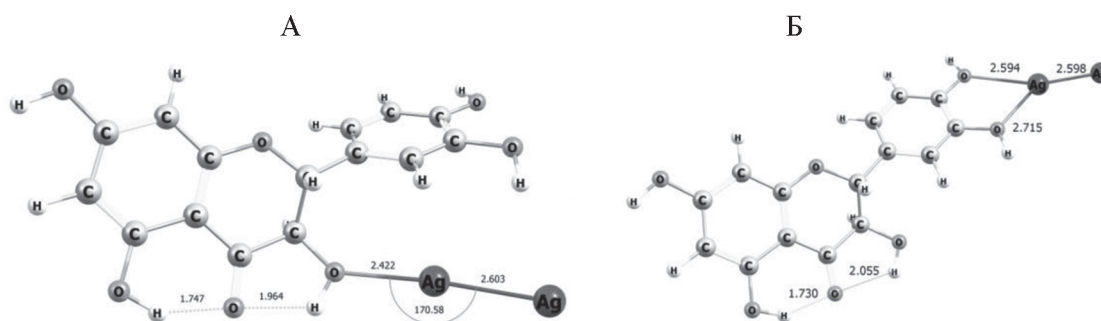


Рис. 3. Структуры комплексов  $\text{Ag}_2\text{-}2\text{H-DHQ}$ : координация димера по  $\text{-OH}$  (C3) (А); координация димера по  $\text{-OH}$ -группам кольца В (C3', C4') (Б)

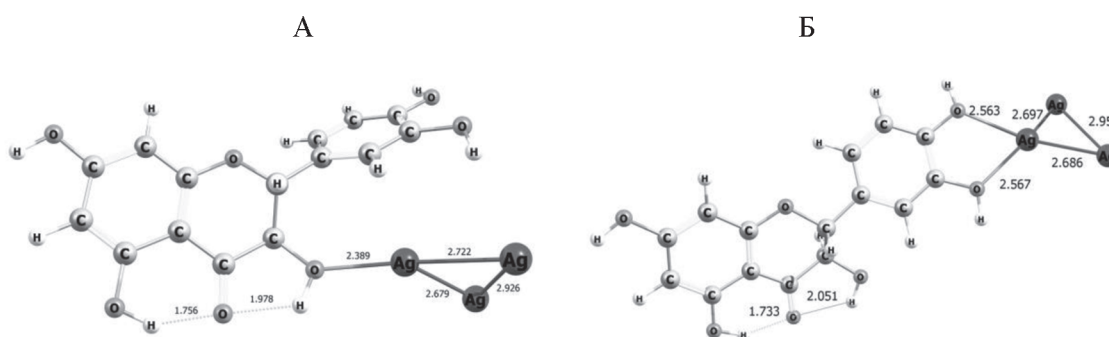


Рис. 4. Структуры комплексов  $\text{Ag}_3\text{-}2\text{H-DHQ}$ : координация тримера по  $\text{-OH}$  (C3) (А); координация тримера по  $\text{-OH}$ -группам кольца В (C3', C4') (Б)

12,2 ккал/моль. Однако водородная связь практически разорвана, и расстояние  $\text{O}\cdots\text{H}$  превышает 2,75 Å. Была также рассчитана структура, где  $\text{Ag}_3$  координируется по  $\text{-OH}$  (C7) кольца А. Энергия связывания в этой системе оказалась значительно ниже и составила 6,2 ккал/моль.

Результаты проведенных в работе расчетов и значения энергий диссоциации комплексов кластеров серебра с диgidрохверцетином представлены в таблице.

Полученные значения энергии диссоциации комплексов подтверждают тенденцию роста энергии связывания DHQ с увеличением размера металлического кластера. Аналогичная тенденция наблюдалась нами ранее в расчетах комплексов кластеров серебра с различными органическими лигандами: диоксидином, холестерином, тиохолестерином, 7-аминохолестерином [9–11]. Полученные данные находятся в согласии с теоретическими рассуждениями, основанными на структурных особенностях молекулы

дигидрохверцетина, и литературными данными [12, 13].

### Заключение

По результатам расчетов методом функционала плотности можно сделать вывод, что основными «сайтами» связывания кластеров серебра с молекулой диgidрохверцетина являются либо функциональные  $\text{-OH}$ -группы кольца В (C3', C4'), либо  $\text{-OH}$ -группа при C3. Оба сайта являются энергетически равнозначными центрами связывания для кластеров серебра. Так, для системы  $\text{Ag}_3\text{-}2\text{H-DHQ}$  при координации тримера по  $\text{-OH}$  (C3) энергия связывания составила 13,2 ккал/моль, а для системы  $\text{Ag}_3\text{-}2\text{H-DHQ}$  при координации тримера по  $\text{-OH}$ -группам кольца В – 13,0 ккал/моль. Предпочтительное участие  $\text{-OH}$ -групп кольца В и  $\text{-OH}$ -группы C3 в образовании комплексов с кластерами серебра определяется высокой электронной плотностью на атомах кислорода, отсутствием стерических

затруднений и возможностью образования хелатных комплексов атомов и кластеров серебра.

Мы полагаем, что при проведении синтеза наночастиц серебра, стабилизированных DHQ, катехольный фрагмент, вероятно, играет ведущую роль на стадии восстановления ионов  $\text{Ag}^+$  и первичной адсорбции молекулы лиганда на поверхности AgNPs, тогда как –ОН-группа при C3

фрагменте дополнительно вносит вклад в «закрепление» лиганда на поверхности наночастицы и повышение ее агрегативной устойчивости. Такое сочетание восстановительной активности и координационной способности делает лиганд на основе природной молекулы дигидрокверцетина перспективным восстановителем и стабилизатором в «зеленом» синтезе наночастиц серебра.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Degnan, T.F. The implications of the fundamentals of shape selectivity for the development of catalysts for the petroleum and petrochemical industries // *J. Catal.* 2003. Vol. 216. N 1–2. P. 32 ([https://doi.org/10.1016/S0021-9517\(02\)00105-7](https://doi.org/10.1016/S0021-9517(02)00105-7)).
2. Perego C., Ingallina P. Combining alkylation and transalkylation for alkylaromatic production // *Green Chem.* 2004 Vol. 6. N 6. P. 274 (<https://doi.org/10.1039/B403277M>).
3. Tsai T.-C., Liu S.-B., Wang I. Disproportionation and transalkylation of alkylbenzenes over zeolite catalysts. // *Appl. Cat. A: Gen.* 1999. Vol. 181. P. 355 ([https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(98\)00396-2](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(98)00396-2)).
4. Chuang Y.-Y., Ou M.F., Ho G., Du K.-J., Liu S.-B., Tsai T.-C. Selective mono-alkylbenzene disproportionation over silylated MFI zeolite // *Catal. Today.* 2022. Vol. 388–389. P. 134 (<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.08.020>).
5. Rui J., Lyu J., Hu H., Zhang Q., Wang Q., Li X. Synthesized high-silica hierarchical porous ZSM-5 and optimization of its reaction conditions in benzene alkylation with methanol // *Chin. Chem. Lett.* 2019. Vol. 30. N 3. P. 757 (<https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2018.09.016>).
6. Mitsuyoshi D., Kuroiwa K., Kataoka Y., Nakagawa T., Kosaka M., Nakamura K., Suganuma S., Araki, Y., Katada N. Shape selectivity in toluene disproportionation into para-xylene generated by chemical vapor deposition of tetramethoxysilane on MFI zeolite catalyst // *Micropor. Mesopor. Mat.* 2017. Vol. 242. P. 118 (<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.01.022>).
7. Wang D., Zhang J., Yang Y., Han S., An X., Dong P., Li G., Fan X. Process simulation for enhanced p-xylene production via aromatics complex integrated toluene methylation with low-cost methanol feedstock // *Chem. Eng. Res. Des.* 2023. Vol. 191 P. 184 (<https://doi.org/10.1016/j.cherd.2023.01.003>).
8. Mahmudov K.T., Kerimli F.Sh., Mammadov E.S., Gurbanov A.V., Akhmedova N.F., Mammadov S.E. Catalytic disproportionation of ethylbenzene over Ln-modified HZSM-5 zeolites // *Petroleum Chemistry.* 2022. Vol. 4. N 2. P. 122 (DOI: 10.1134/S0965544122060147).
9. Christensen Ch.H., Johannsen K., Schmidt I., Christensen C.H. Catalytic Benzene Alkylation over Mesoporous Zeolite Single Crystals: Improving Activity and Selectivity with a New Family of Porous Materials // *J. Am. Chem. Soc.* 2003. Vol. 125. N 44. P. 13370 (<https://doi.org/10.1021/ja037063c>).
10. Mammadov E.S., Gahramanov T.O., Akhmedova N.F., Mammadov S.E., Mamedova A.Z., Ahmadvov E.I. Effects of the Type and Loading of Rare-Earth Metals (Pr, Yb, Ho) on the para-Selectivity of HTsVM Zeolite in Toluene Ethylation // *Pet. Chem.* 2024. Vol. 64. P. 258 (<https://doi.org/10.1134/S0965544124010134>).
11. Huang F., Hong Z., Li L., Miao L., Gao X., Zhao G., Zhu Z. Shape-Selective Alkylation of Toluene with Ethanol over a Twin Intergrowth Structured ZSM-5: Modulation of Acidity and Diffusivity via Interface Engineering // *Inorg. Chem.* 2024. Vol. 63. N 7. P. 3506. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.3c04325).
12. Mamedov I., Abasova Z., Javadova O., Iskakov R. Testing of n-butanol and eucalyptus essential oil as additives of cottonseed biodiesel-diesel blends // *Indian J. Chem. Technol.* 2023. Vol. 30. N 1. P. 2471 (DOI 10.56042/ijct.v30i2.65430).
13. Adebajo M.O., Howe R.F, Long M.A. Methylation of benzene with methanol over zeolite catalysts in a low pressure flow reactor // *Catal. Today.* 2000. Vol. 63, N 2–4. P. 471 ([https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(00\)00493-4](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(00)00493-4)).
14. Dong P., Zhang Y., Li Z., Yong H., Li G., Dong Ji. Enhancement of the utilization of methanol in the alkylation of benzene with methanol over 3-aminopropyltriethoxysilane modified HZSM-5 // *Catal. Commun.* 2019. Vol. 123. P. 6 (<https://doi.org/10.1016/j.catcom.2019.01.023>).
15. Martínez C., Corma A. Inorganic molecular sieves: Preparation, modification and industrial application in catalytic processes // *Coord. Chem. Rev.* 2011. Vol. 255. N 13–14. P. 1558 (<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2011.03.014>).
16. Hu H., Zhang Q., Cen J., Li X. High suppression of the formation of ethylbenzene in benzene alkylation with methanol over ZSM-5 catalyst modified by platinum // *Catal. Commun.* 2014. Vol. 57. P. 129 (<https://doi.org/10.1016/j.catcom.2014.08.017>).
17. Li J., Xiang H., Liu M., Wang Q., Zhu Zh., Hu Zh. The deactivation mechanism of two typical shape-selective HZSM-5 catalysts for alkylation of toluene with methanol // *Catal. Sci. Technol.* 2014. Vol. 4. P. 2639. DOI <https://doi.org/10.1039/C4CY00095A>).
18. Hu H., Lyu J., Rui J., Cen J., Zhang Q., Wang Q., Han W., Li X. The effect of Si/Al ratio on the catalytic performance of hierarchical porous ZSM-5 for catalyzing benzene alkylation with methanol // *Catal. Sci. Technol.* 2016. Vol. 6. P. 2647 (<https://doi.org/10.1039/C5CY01976A>).
19. Christensen Ch.H., Johannsen K., Schmidt I., Christensen C.H. Catalytic Benzene Alkylation over Mesoporous Zeolite Single Crystals: Improving Activity and Selectivity with a New Family of Porous Materials // *J. Am.*

- Chem. Soc. 2003. Vol. 125. Vol. 44. P. 13370 (<https://doi.org/10.1021/ja037063c>).
20. Christensen C.H., Johannsen K., Törnqvist E., Schmidt I., Topsøe H., Christensen Ch.H. Mesoporous zeolite single crystal catalysts: Diffusion and catalysis in hierarchical zeolites // *Catal. Today*. 2007. Vol. 128. N 3–4. P. 117 (<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.06.082>).
21. Pertko O.P., Voloshyna Y.G., Kontsevoi A.L., Trachevsky V.V. Ethylbenzene formation and its conversion towards coke in the side-chain methylation of toluene on a basic X zeolite // *J. Porous Mater.* 2021. Vol. 28. P. 1713 (<https://doi.org/10.1007/s10934-021-01119-8>).
22. Rui J., Lyu J., Hu H., Zhang Q., Wang Q., Li X. Synthesized high-silica hierarchical porous ZSM-5 and optimization of its reaction conditions in benzene alkylation with methanol // *Chin. Chem. Lett.* 2019. Vol. 30. N 3. P. 757 (<https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2018.09.016>).
23. Cen J., Zhang N., Hu H., Yao N., Li Z., Yang L., Feng F., Lu C., Li X. Synthesis of Hierarchical Porous Ti-ZSM-5: A High Active Catalyst for Benzene Alkylation with Methanol // *Catalysts*. 2020. Vol. 10. N 6. P. 693 (<https://doi.org/10.3390/catal10060693>).
24. Wang X., Xu J., Qi G.; Li B., Wang C., Deng, F. Alkylation of benzene with methane over ZnZSM-5 zeolites studied with solid-state NMR spectroscopy // *J. Phys. Chem. C*. 2013. Vol. 117. P. 4018 (<https://doi.org/10.1021/jp310872a>).
25. Hu H., Zhang Q., Cen J., Li X. Catalytic Activity of Pt Modified Hierarchical ZSM-5 Catalysts in Benzene Alkylation with Methanol // *Catal Lett.* 2015. Vol. 145. P. 715. <https://doi.org/10.1007/s10562-014-1458-3>).
26. Wang D., Li Y., Zhao Y., Ji D., Dong P., Li G. Study on the reaction strategy of directional alkylation fulfilled by controlling the adsorption pose of benzene and methanol in space with Ru/HZSM-5 // *BMC Chem.* 2021. Vol. 15. P. 35 (<https://doi.org/10.1186/s13065-021-00761-2>).
27. Mamedov E.S., Babayeva B.A., Mamedov S.E., Akhmedova N.F., Kerimli F.Sh. Production of High-Octane Gasolines from Bioethanol on Zn-Modified HZSM-5 Zeolite // *Mosc. Univ. Chem. Bull.* 2022, Vol. 77. N. 4. P. 222 (<https://doi.org/10.3103/S002713142204006X>).
28. Koningsveld H.V., Jansen J.C., Bekkum H.V. The monoclinic framework structure of zeolite H-ZSM-5. Comparison with the orthorhombic framework of as-synthesized ZSM-5 // *Zeolites*. 1990. Vol. 10. P. 235 ([https://doi.org/10.1016/0144-2449\(94\)90134-1](https://doi.org/10.1016/0144-2449(94)90134-1)).
29. Abdullaeva N.M., Voskressenskii L.G., Akhmedova N.F., Mamedov S.E. Alkylation of Toluene with Isopropanol on Lanthanum Modified ZSM-5 Zeolite // *Pet. Chem.*, 2021. Vol. 61. N 2. P. 190 (DOI:10.1134/S0965544121020018).
30. Babaeva T.A., Mamedova A.Z., Makhmudova N.I., Akhmedov E.I., Mamedov S.E. Methanol conversion into C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub> olefins and p-xylene over high-silica TsVN type zeolite modified with lanthanum. // *Chem. Sus. Develop.* 2025. Vol. 33. N. 4. P. 381. DOI: 10.15372/CSD2025667).
31. Geng R., Liu Y., Guo Y., Wang P., Dong M., Wang S., Wang J., Qin Zh., Fan W. Structure Evolution of Zn Species on Fresh, Deactivated, and Regenerated Zn/ZSM-5 Catalysts in Ethylene Aromatization // *ACS Catal.* 2022. Vol.12. N. 23. P. 14735 (<https://doi.org/10.1021/acscatal.2c04074>).

### Информация об авторах

Яна Андреевна Громова – науч. сотр. кафедры химической кинетики химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, канд. хим. наук ([chemyaninka@mail.ru](mailto:chemyaninka@mail.ru));

Александр Юрьевич Ермилов – ст. науч. сотр. кафедры физической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, канд. хим. наук ([sanchik-u@yandex.ru](mailto:sanchik-u@yandex.ru));

Татьяна Игоревна Шабатина – зав. лабораторией химии низких температур кафедры химической кинетики, вед. науч. сотр. кафедры химической кинетики химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, профессор кафедры химии факультета фундаментальных наук МГТУ им. Н.Э. Баумана, докт. хим. наук ([tatyanashabatina@yandex.ru](mailto:tatyanashabatina@yandex.ru)).

### Вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

### Соблюдение этических стандартов

В данной работе отсутствуют исследования человека и животных.

Статья поступила в редакцию 02.04.2026;  
одобрена после рецензирования 16.04.2026;  
принята к публикации 25. 04.2026.