

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.222.01,  
СОЗДАННОГО НА БАЗЕ Федерального государственного бюджетного  
учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт  
катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии  
наук», ведомственная принадлежность Минобрнауки России, ПО  
ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА  
НАУК**

аттестационное дело № \_\_\_\_\_

решение диссертационного совета от 13 ноября 2024 №18

О присуждении Лащинской Зое Николаевне, гражданке РФ, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Исследование механизмов превращения  $C_2-C_4$  алкенов на цеолитах, модифицированных Zn, Cu, Ag, методами ЯМР и ИК-спектроскопии» по специальности 1.4.4. Физическая химия принята к защите 3 июня 2024 г. (протокол заседания № 12) диссертационным советом 24.1.222.01, созданным на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», ведомственная принадлежность Минобрнауки России, 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5, приказ о создании диссертационного совета № 714/нк от 02.11.2012.

Соискатель Лащинская Зоя Николаевна, 3 ноября 1998 года рождения, в 2021 году с отличием окончила Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет» по специальности 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия». В 2024 году окончила очную аспирантуру Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» по научной специальности 1.4.4 «Физическая химия». Работает младшим научным сотрудником в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Федеральный исследовательский центр «Институт

катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», ведомственная принадлежность Минобрнауки России.

Диссертация выполнена в отделе физико-химических исследований на атомно-молекулярном уровне Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», ведомственная принадлежность Минобрнауки России.

Научный руководитель – кандидат химических наук Габриенко Антон Алексеевич, старший научный сотрудник отдела физико-химических исследований на атомно-молекулярном уровне Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук».

Официальные оппоненты:

1. Пестряков Алексей Николаевич – доктор химических наук, профессор, профессор Исследовательской школы химических и биомедицинских технологий Национального исследовательского Томского политехнического университета;

2. Казанцев Максим Сергеевич – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории органической электроники Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» (МГУ имени М.В. Ломоносова), г. Москва, в своем положительном отзыве, подписанном Смирновым Андреем Валентиновичем, кандидатом химических наук, ведущим научным сотрудником лаборатории адсорбции и катализа Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, указала, что «Работа З.Н. Лацинской, с одной стороны, расширяет фундаментальные знания о каталитических свойствах металлсодержащих цеолитных

катализаторах, с другой стороны, она направлена на исследование конкретных промышленных процессов олигомеризации и ароматизации, что свидетельствует о ее научной и практической значимости. <...> Полученные в диссертационной работе З.Н. Лашинской результаты являются оригинальными, они представляют существенную научную и практическую ценность, что подтверждается их представлением на конференциях и публикациями в научных журналах. Достоверность результатов и обоснованность выводов работы обеспечивается применением современных физико-химических методов исследования, согласованностью данных, полученных различными методами исследования между собой и с литературными данными. В целом, диссертационная работа З.Н. Лашинской выполнена на высоком научном уровне. <...> Диссертационная работа Лашинской Зои Николаевны «Исследование механизмов превращения C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> алкенов на цеолитах, модифицированных Zn, Cu, Ag, методами ЯМР и ИК-спектроскопии» представляет собой законченную научно-квалификационную работу, решающую задачи создания эффективных катализаторов конверсии легких алкенов в ценные химические продукты. Полученные результаты имеют важное значение для химической отрасли, в частности, для производства ароматических соединений и добавок к моторным топливам на основе олигомеризатов. <...> Диссертация Лашинской З.Н. соответствует требованиям п. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства РФ №842 от 24 сентября 2013 г. (в действующей редакции), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Лашинская Зоя Николаевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 Физическая химия.»

Соискатель имеет 28 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации опубликовано 5 работ, из них в рецензируемых научных изданиях опубликовано 5 работ. В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем работах. Общий объем публикаций соискателя составляет приблизительно 8 печатных листов. Авторский вклад в опубликованных работах 70 %.

Наиболее значимые работы по теме диссертации:

1. 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.
2. 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.
3. 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 // The Journal of Physical Chemistry C – 2022. – Vol. 126. – № 15. – P. 6570–6577.
4. 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.
5. 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.

На диссертацию и автореферат поступили отзывы:

1. Из Федерального исследовательского центра «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» от кандидата химических наук Новиковой Светланы Андреевны и доктора химических наук, профессора Таран Оксаны Павловны, замечаний не содержит.

2. Из Института органической химии РАН от доктора химических наук, профессора РАН Брылякова Константина Петровича. Содержит следующие замечания:

1) Указание на «высокий класс точности» использованных приборов на стр. 5 неправомерно: в действительности использовались исследовательские

приборы зарубежного производства, точность которых в РФ не классифицируется;

2) Не соответствующее нормативному использованию в тексте слова «получено», например, «Было получено, что превращение пропилена в олигомеры...начинается...при 623 К...». В данном случае уместно было бы сказать «Было показано», «найдено», «обнаружено», «установлено» и т.п. Это замечание касается также выводов 2 и 3. Помимо этого, в выводах 1 и 2 слово «предложено» («Предложено, что окисление аллильных интермедиатов может происходить...»), по-видимому, использовано как буквальный перевод с английского языка;

3) Рисунок 3: неясен механизм внедрения молекулярного пропилена в связь Ag-аллил. Во-первых, из схемы непонятно, встраивается ли адсорбированный пропилен или пропилен из газовой фазы. Во-вторых, встраивание алкена в металл-С связи, если это простая реакция, обычно протекает по правилу наименьших стерических препятствий, то есть по 1,2-механизму. В приведенном случае 1,2-внедрение с последующим элиминированием  $H_2$  приводило бы не к 1,4-гексадиену (как показано на схеме), а к 2-метил-1,4-пентадиену (чего не наблюдается). Интересно, не может ли иметь место сравнительно редко наблюдаемое 2,1-внедрение? В этом случае также возможно образование линейного промежуточного продукта 1,4-гексадиена. К сожалению, данный нетривиальный результат дан лаконично, без каких-либо поясняющих комментариев.

3. Из Южного федерального университета от кандидата физико-математических наук Сухариной Галины Борисовны, содержит следующие замечания:

1) Не хватает какого-либо освещения деталей квантово-химических расчетов, приведены лишь некоторые результаты, полученные в ходе их выполнения. Понятно, что информация представлена в основном тексте диссертационной работы, но для общего понимания полученных результатов эти данные являются необходимыми;

2) Кроме того, автореферат не лишен ряда опечаток и синтаксических ошибок, не влияющих на восприятие изложенного материала.

4. Из Института химии нефти СО РАН от доктора химических наук, профессора Восмерикова Александра Владимировича, содержит следующие замечания:

1) В автореферате, к сожалению, не указан силикатный модуль используемых в работе цеолитов, а также способы введения в них модифицирующих элементов и их содержание;

2) При описании механизма ароматизации низших олефинов на модифицированных цеолитах автор не рассматривает возможность образования полициклических ароматических углеводородов и продуктов уплотнения. С чем это связано?

5. Из Томского государственного университета от кандидата химических наук Харламовой Тамары Сергеевны, содержит следующие замечания:

1) В автореферате для модифицированных цеолитов используются обозначения Ag/H-ZSM-5, Cu<sup>2+</sup>/H-ZSM-5, CuO/H-ZSM-5, Zn<sup>2+</sup>/H-ZSM-5, Zn<sup>2+</sup>/H-BEA и т.д., подчеркивающие то, что цеолит находится в H-форме. Как проводили модифицирование образцов? Действительно ли в них сохраняются кислотные центры Бренстеда или происходит замена протона на катион модификатора? Как изменяется количество таких центров в модифицированных цеолитах?

2) На рисунке 3 на странице 11 автореферата приведена структура активного центра, обозначенного как Ag-O. На основании каких данных была предложена такая структура с координацией серебра на двух атомах кислорода решетки цеолита?

3) На чем основан выбор ZSM-5 и BEA цеолитов в качестве объектов исследования? Оказывает ли структура цеолита влияние на протекание превращений легких углеводородов? В связи с этим интересно узнать, изучали ли превращения бутена-1 на Zn<sup>2+</sup>/H-ZSM-5 цеолите или изобутена на Zn<sup>2+</sup>/H-BEA цеолите? Каковы результаты таких исследований?

6. Из Санкт-Петербургского государственного университета от доктора химических наук, профессора Зверевой Ирины Алексеевны, содержит следующие замечания:

1) При рассмотрении превращения пропилена на цеолите, модифицированном серебром, высказано вполне разумное предположение о возможном восстановлении катионов  $\text{Ag}^+$  выделяющимся водородом. В связи с этим возникает вопрос, удалось ли экспериментально это подтвердить?

2) К сожалению, при привлечении результатов квантово-химических расчетов к обсуждению более энергетического предпочтения того или иного механизма не приводятся сами найденные значения активационных барьеров.

3) Следовало бы хотя бы кратко указать методы модификации цеолитов.

7. Из Института органической химии РАН от кандидата химических наук, Кустова Александра Леонидовича. Содержит следующие замечания:

1) В промышленности процесс олигомеризации алкенов часто проводится при высоких давлениях, как это может влиять на механизм, предложенный автором.

2) В части работы описывающей превращения пропилена на  $\text{Ag}/\text{H-ZSM-5}$  было показано, что водород, выделяющийся в ходе дегидрирования и ароматизации пропилена, по всей видимости, расходуется на восстановление катионов серебра, а не на образование легких алканов, однако количество катионов серебра в катализаторе весьма ограничено, как авторы видят данный процесс в промышленном масштабе, когда катализатор должен возвращаться в исходное состояние значительное количество циклов.

3) В автореферате сообщается об использовании квантово-химических расчетов, однако какие именно заключения на основании них были сделаны и как это коррелирует с данными полученными с помощью ЯМР и ИКС не говорится.

Все отзывы положительные.

Выбор ведущей организации обосновывается ее лидирующей позицией в исследованиях в области физической химии и катализа с применением современных экспериментальных и теоретических методов. Выбор в качестве оппонента д.х.н., профессора Пестрякова Алексея Николаевича обосновывается его высокой квалификацией в области цеолитного катализа, в том числе с применением металл-модифицированных цеолитов. Выбор в качестве оппонента к.х.н. Казанцева Максима Сергеевича обосновывается его

высокой квалификацией в области применения колебательной спектроскопии и спектроскопии ЯМР для широкого класса материалов и процессов.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

С применением методов  $^{13}\text{C}$  ЯМР ВМУ и ИКС получены доказательства того, что введение Zn, Cu и Ag в цеолиты ZSM-5 и BEA приводит к изменению механизма олигомеризации и ароматизации  $\text{C}_3\text{--C}_4$  алкенов по сравнению с превращением на H-формах цеолитов. Получены экспериментальные подтверждения образованию аллильных частиц в ходе олигомеризации пропилена на Cu- и Ag-модифицированных цеолитах ZSM-5 и при олигомеризации бутенов на Zn-модифицированных цеолитах ZSM-5 и BEA.

Обнаружено, что в зависимости от температуры превращение пропилена на Cu-модифицированном цеолите ZSM-5 может проходить преимущественно по пути окисления в акролеин (573–673 K) или ароматизации в толуол (> 673 K). Показано, что ключевыми интермедиатами олигомеризации и окисления являются поверхностные аллилмедные частицы.

Установлено, что на цеолите  $\text{Zn}^{2+}/\text{H-BEA}$  олигомеризация и ароматизация бутена и изобутена осуществляются преимущественно с участием центров  $\text{Zn}^{2+}$  через образование карбанионных интермедиатов. В то же время, на цеолите  $\text{ZnO}/\text{H-BEA}$  превращение бутенов происходит с участием как Zn-центров, так и БКЦ. С применением квантово-химических расчетов показано, что отличие в свойствах цеолитов  $\text{Zn}^{2+}/\text{H-BEA}$  и  $\text{ZnO}/\text{H-BEA}$  объясняется разной стабильностью  $\pi$ -комплексов бутенов с катионами  $\text{Zn}^{2+}$  и частицами ZnO.

Показано, что центры  $\text{Ag}^+$  участвуют в поглощении водорода, выделяющегося в ходе ароматизации пропилена на цеолите  $\text{Ag}/\text{H-ZSM-5}$ . Впервые предложен механизм ароматизации пропилена на серебросодержащем цеолите ZSM-5 с участием центров  $\text{Ag}^+$ .

Обнаружено, что на цеолите ZSM-5, модифицированном центрами  $\text{Zn}^{2+}$ , протекает селективная димеризация этилена в бутен-2. С использованием комплекса спектроскопических и теоретических методов установлен механизм димеризации этилена с участием Zn центров.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

Получены новые данные о возможных направлениях превращения легких алкенов с участием металлсодержащих и бренстедовских кислотных центров в цеолитах, модифицированных Zn, Cu, Ag. Таким образом, результаты диссертационной работы вносят существенный вклад в понимание фундаментальных аспектов каталитического действия металлсодержащих цеолитов. Кроме того, полученные данные и выводы на их основе формируют задел для дальнейших прикладных исследований по разработке активных и селективных катализаторов олигомеризации и ароматизации легких алкенов.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

Установленные закономерности превращения легких алкенов на металл-модифицированных цеолитах и выявленные роли различных активных центров позволят целенаправленно осуществлять синтез эффективных катализаторов конверсии легких алкенов, доступного углеводородного сырья, в ценные химические продукты, такие как более высокомолекулярные алкены и ароматические углеводороды.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

Результаты получены с применением комплекса современных физико-химических методов исследования на оборудовании, характеризующемся высоким уровнем точности измеряемых параметров и воспроизводимостью получаемых данных.

Идея проведенного исследования базируется на обзоре и тщательном анализе литературы: систематизации и обобщении представлений о механизмах превращения алкенов с участием металлсодержащих и бренстедовских кислотных центров в цеолитах.

Установлена согласованность данных, полученных автором с использованием различных современных экспериментальных и теоретических методов, между собой и с данными других исследований, представленных в литературе.

Результаты работы прошли экспертизу в международных рецензируемых научных изданиях в области физической химии и катализа, а также неоднократно обсуждались на научных конференциях.

Личный вклад соискателя состоит в: участии в постановке цели и задач исследования;

приготовлении образцов и проведении измерений методами ЯМР ВМУ и ИКС;

анализе, интерпретации и обсуждении полученных данных;

подготовке результатов исследования к публикации и представлению на всероссийских и международных научных конференциях.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания и вопросы:

от д.х.н. Коренева Сергея Васильевича вопросы о расходовании водорода в ходе превращения пропилена на цеолите Ag/H-ZSM-5 в случае, когда все центры  $\text{Ag}^+$  будут восстановлены, и означает ли это отравление катализатора; а также, происходит ли восстановление центров в медьсодержащих цеолитах до  $\text{Cu}^0$ .

от д.х.н. Паукштиса Евгения Александровича вопрос о том, удалось ли измерить скорости реакций из спектроскопических данных и сравнить с каталитическими экспериментами.

от к.ф.-м.н. Юданова Ильи Валерьевича вопросы о том, почему квантово-химические расчеты применялись только для цинксодержащих систем, но не для Cu- и Ag-модифицированных цеолитов; а также о возможности моделирования трехъядерных медных оксо-кластеров.

от д.ф.-м.н. Цыбули Сергея Васильевича вопросы о том, что собой представляют катионы  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  в цеолитах; а также о возможном образовании кластеров и диффузии серебра при восстановлении центров  $\text{Ag}^+$  в  $\text{Ag}^0$ .

от д.х.н. Тихова Сергея Федоровича вопрос об образцах медьсодержащих цеолитов, какие медные центры в них содержались и какие реакции на них протекали;

от д.х.н. Тихова Сергея Федоровича вопрос о морфологии кристаллов образцов цеолитов.

от академика Пармона Валентина Николаевича вопрос о том, почему ставилась задача ароматизации легких олефинов; вопрос о том, наблюдалось ли образование альфа-олефинов; вопрос по поводу ссылок, указанных на слайде №9, почему приведены работы 1936 и 1993 годов, и что именно было показано В. Н. Ипатьевым; вопрос о проведении квантово-химических расчетов, кем проводились и с помощью каких вычислительных ресурсов.

Соискатель Лащинская З.Н. согласилась с замечаниями, дала ответы на заданные в ходе заседания вопросы и привела собственную аргументацию:

По поводу вопроса д.х.н. Коренева Сергея Васильевича пояснила, что водород будет расходоваться на образование алканов в случае, когда все центры  $Ag^+$  будут восстановлены. Действительно, этот процесс отравляет центры  $Ag^+$ , и последующее превращение пойдет с участием БКЦ. Для медьсодержащих цеолитов предполагается, что медные центры восстанавливаются до состояния  $Cu^+$ , а не до  $Cu^0$ .

По поводу вопроса д.х.н. Паукштиса Евгения Александровича пояснила, что скорости реакций из спектроскопических экспериментов не измеряли.

По поводу вопроса к.ф.-м.н. Юданова Ильи Валерьевича пояснила, что мы планируем применять квантово-химические расчеты для разных металлсодержащих систем. Изучение медьсодержащих цеолитов методами DFT-расчетов проводилось и в Институте катализа, и другими коллективами. Например, Е.А. Пидько и соавторами, моделировалось окисление метана именно на трехъядерных медных оксо-кластерах.

По поводу вопроса д.ф.-м.н. Цыбули Сергея Васильевича пояснила, что катионы металлов в цеолитах являются единичными и компенсируют отрицательный заряд, возникающий при замене атома кремния атомом алюминия в каркасе цеолита. Природа серебросодержащих центров после реакции с пропиленом изучалась только методом РФЭС, который показал присутствие серебра в виде частиц  $Ag^0$ , а не в виде кластеров. Диффузия частиц возможна, но это не изучалось в данной работе.

По поводу вопроса д.х.н. Тихова Сергея Федоровича пояснила, что в работе использовалось два образца медьсодержащих цеолитов, содержащих преимущественно катионы  $\text{Cu}^{2+}$  или оксо-кластеры. Были сделаны выводы об участии обоих типов центров в стадиях олигомеризации и ароматизации, тогда как окисление, по-видимому, протекает на оксо-кластерах.

По поводу вопроса д.х.н. Тихова Сергея Федоровича пояснила, что все образцы цеолитов изучались микроскопическими методами. Все образцы имеют типичную форму и размер кристаллов для цеолитов BEA и ZSM-5.

По поводу вопроса академика Пармона Валентина Николаевича пояснила, что в работе ставилась цель объяснить с помощью спектроскопических данных, почему введение металлсодержащих центров изменяет каталитические свойства цеолитов применительно к ароматизации алкенов. Так как в случае превращения алканов первой стадией является дегидрирование до соответствующего алкена, то изучение ароматизации алкенов представляет в этой связи большой фундаментальный интерес. По поводу следующего вопроса академика Пармона Валентина Николаевича пояснила, что образование альфа-олефинов не наблюдалось, так они мгновенно изомеризуются на цеолитах. Также пояснила, что в указанных работах Ипатьева и Пайнса обсуждается механизм сопряженной полимеризации олефинов. Пояснила, что квантово-химические расчеты проводились с участием к.х.н. Колганова А.А. с привлечением ресурсов суперкомпьютерного центра НГУ.

На заседании 13 ноября 2024 года диссертационный совет принял решение присудить Лацинской З.Н. ученую степень кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия за решение задачи установления механизмов превращения легких алкенов на цеолитах BEA и ZSM-5, модифицированных цинком, медью и серебром, с использованием методов спектроскопии ЯМР в твердом теле и ИК-спектроскопии. Полученные результаты имеют как фундаментальное, так и прикладное значение. Диссертация Лацинской З.Н. полностью соответствует требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, изложенным в п.9 «Положения о присуждении ученых степеней».

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 16 человек, из них 8 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации 1.4.4. Физическая химия, участвовавших в заседании, из 21 человека, входящих в состав совета, проголосовали «за» – 16, «против» – нет, недействительных бюллетеней – нет.

Председатель  
диссертационного совета  
академик РАН

Валентин Николаевич Пармон

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
к.х.н.

Максим Олегович Казаков

13 ноября 2024 г.