

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
им. Н.Д. ЗЕЛИНСКОГО
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
(ИОХ РАН)**

ПРОТОКОЛ

11.11.2014 № 2

Москва

[заседания диссертационного]
совета Д 002.222.02 при ИОХ РАН

Присутствовали: 17 членов совета (из них 6 докторов наук по специальности диссертации – 02.00.04 - физическая химия) и 47 сотрудников ИОХ РАН и приглашенных.

Председатель: д.х.н., проф. Н.Я. Усачев
Секретарь: к.х.н. О.Л. Елисеев

Повестка дня:

Защита докторской диссертации **Серых Александра Ивановича**

1. СЛУШАЛИ: защиту докторской диссертации **Серых Александром Ивановичем** на тему «Формирование, природа и физико-химические свойства катионных центров в каталитических системах на основе высококремнеземных цеолитов» по специальности 02.00.04 – физическая химия

Вопросы задавали: М.В. Цодиков, д.х.н., проф; Б.Н. Шелимов, д.х.н., проф; В.И. Богдан д.х.н.

А.И. Серых отвечает на вопросы.

О.Л. Елисеев зачитывает документы аттестационного дела, заключение ИОХ РАН (выписка из межлабораторного научного коллоквиума лабораторий № 14, №15 и № 38), отзыв ведущей организации (Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова) и поступившие отзывы на автореферат диссертации А.И. Серых.

А.И. Серых отвечает на замечания, содержащиеся в отзывах.

Слово предоставляется официальному оппоненту д.х.н., проф. В.А. Матышаку

А.И. Серых отвечает на замечания оппонента.

Слово предоставляется официальному оппоненту д.ф.-м.н. А.А. Цыганенко

А.И. Серых отвечает на замечания оппонента.

Слово предоставляется официальному оппоненту д.х.н., проф. Г.Д. Чукину

А.И. Серых отвечает на замечания оппонента

В прениях выступили: Н.Д. Чувылкин, д.х.н., проф.; М.В. Цодиков, д.х.н., проф.;
Н.Я. Усачев, д.х.н., проф.

Избирается (единогласно) счетная комиссия в составе: д.х.н., проф.
А.М. Гюльмалиев (председатель), д.х.н., проф. А.А. Дергачев, д.х.н., проф.
М.В. Цодиков.

Заключительное слово предоставляется А.И. Серых.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 17 человек (из них 6 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации 02.00.04 – физическая химия), участвовавших в заседании, из 23 человек, входящих в состав совета (кворум имеется), проголосовал: за - 17, против - нет, недействительных бюллетеней – нет.

ПОСТАНОВИЛИ:

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

предложена оригинальная идея о природе активных центров каталитической реакции дегидрирования легких парафинов в высококремнеземных цеолитах ZSM-5, содержащих обменные катионы двух- и трехвалентных металлов (цинка, кадмия и галлия). Доказано, что эти катионы компенсируют отрицательные заряды удаленных друг от друга в каркасе цеолита алюминий-кислородных тетраэдров;

доказана способность обменных двухвалентных катионов цинка и кадмия в ZSM-5, компенсирующих отрицательные заряды пространственно удаленных алюминий-кислородных тетраэдров каркаса цеолита, активировать и диссоциативно адсорбировать водород и углеводороды;

доказано образование трехвалентных обменных катионов галлия в Ga-ZSM-5 в результате диспропорционирования одновалентных катионов галлия;

обнаружена интенсивная фотолюминесценция цеолита ZSM-5, содержащего обменные одновалентные катионы галлия;

обнаружена хемосорбция водорода при комнатной температуре на обменных одновалентных катионах меди в ZSM-5;

обнаружено сильное понижение частоты колебаний молекул водорода и азота, адсорбированных на низковалентных катионах переходных металлов - одновалентных обменных катионах меди и никеля в ZSM-5;

доказано, что при адсорбции азота на цеолите Cu-ZSM-5, содержащем обменные одновалентные катионы меди, образуются адсорбционные комплексы, состоящие из двух катионов меди и молекул азота, адсорбированных как в линейной терминальной, так и в мостиковой двухцентровой форме.

Теоретическая значимость исследований обоснована тем, что:

получена новая информация о структуре и свойствах каталитически активных центров дегидрирования легких парафинов в цинк-, кадмий- и галлийсодержащих цеолитах ZSM-5;

установлена структура неизвестных ранее адсорбционных комплексов азота с парными обменными катионами Cu(I) в Cu-ZSM-5, спектроскопические данные подтверждены модельными квантовохимическими расчетами;

установлена способность одновалентных обменных катионов меди и никеля в ZSM-5 активировать молекулы водорода, а также способность одновалентных обменных катионов никеля активировать молекулы азота;

установлена природа центров фотолюминесценции в галлийсодержащем цеолите ZSM-5;

применительно к тематике диссертации результативно (эффективно, то есть с получением новых результатов) использован комплекс экспериментальных и теоретических методов исследования, включающий ИК спектроскопию адсорбированных молекул, УФ-Вид спектроскопию, рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (РФЭС) *in situ*, ЭПР спектроскопию, спектроскопию фотолюминесценции, молекулярное моделирование с использованием квантовохимических вычислений;

изложены аргументы и приведены факты, объясняющие способность изолированных двух- и трехвалентных обменных катионов металлов компенсировать отрицательные заряды удаленных друг от друга алюминий-кислородных тетраэдров.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что знание природы каталитически активных центров в высококремнеземных цеолитах может быть использовано для повышения эффективности существующих катализаторов на основе цеолитов и разработки новых

каталитических систем; знание адсорбционных свойств катионных центров в цеолитах может быть использовано для создания новых адсорбирующих материалов; знание оптических свойств катионных центров в галлийсодержащем цеолите ZSM-5 может быть использовано для разработки новых фотокаталитических материалов и материалов для различных оптических устройств.

Оценка достоверности результатов исследования выявила, что:

Все результаты получены с использованием современного сертифицированного оборудования – спектрометров ИК, УФ-Вид, ЭПР, РФЭС, фотолуминесценции - и программного обеспечения - GAUSSIAN 03. Исследования проведены на сериях экспериментальных образцов, в которых получены хорошо воспроизводимые результаты. Основные экспериментальные результаты согласуются с результатами теоретического анализа и анализа современной литературы по теме диссертации. Большая часть результатов подтверждена в более поздних публикациях других научных коллективов по теме работы.

Личный вклад соискателя состоит в том, что все включенные в диссертацию данные были получены лично автором или при его непосредственном участии. Постановка задач, выбор метода их решения и анализ полученных результатов проведены автором лично. Подготовка публикаций по выполненной работе осуществлялась лично автором или при его непосредственном участии.

Диссертация охватывает вопросы поставленной научной задачи по исследованию природы и свойств катионных центров в каталитических системах на основе высококремнеземных цеолитов и соответствует критерию внутреннего единства, что подтверждается наличием последовательного плана исследований, основной идейной линии, концептуальности и взаимосвязи выводов, законченностью исследования. Полученные результаты достоверны, а сделанные выводы обоснованы. Опубликованные в печати работы и автореферат достаточно полно отражают основное содержание работы.

Диссертационный совет пришёл к выводу о том, что диссертация представляет собой научно-квалификационную работу, которая соответствует критериям, установленным в п. 9 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, и принял решение присудить Серых Александру Ивановичу ученую степень доктора химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 17 человек, из них 6 докторов наук по специальности 02.00.04 – физическая химия,

участвовавших в заседании, из 23 человек, входящих в состав совета, проголосовали за 17, против нет, недействительных бюллетеней нет .

Заместитель председателя

диссертационного совета Д 002.222.02

д.х.н., профессор

Н. Я. Усачев

Ученый секретарь

диссертационного совета

к.х.н.

О. Л. Елисеев

11 ноября 2014 года

Подписи д.х.н. профессора Н.Я. Усачева и к.х.н. О.Л. Елисеева заверяю.

Ученый секретарь ИОХ РАН

к.х.н.



И.К. Коршевец

ПРОТОКОЛ № 2

заседания счетной комиссии, избранной диссертационным советом Д 002.222.02
при Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН

от 11 ноября 2014 г.

Состав избранной комиссии:

Цоциков М.В.
Гольманцев А.М. Дергачев А.А.

Комиссия избрана для подсчета голосов при тайном голосовании по вопросу о
присуждении Серых Александру Ивановичу на соискание ученой
степени доктора химических наук.

Решением ВАК Минобразования и науки РФ от 21.05.2010 г. № 1030-396 состав
диссертационного совета утвержден в количестве 23 человек на период действия
номенклатуры специальностей научных работников, утвержденной приказом
Минобрнауки России от 25.02.2009 г. № 59.

В состав совета дополнительно с правом решающего голоса введены ___ чел.

Присутствовало на заседании 17 членов совета, в том числе докторов наук по
профилю рассматриваемой диссертации 6

Роздано бюллетеней 17

Осталось нерозданных бюллетеней 6

Оказалось в урне бюллетеней 17

Результаты голосования по вопросу о присуждении ученой степени кандидата
химических наук

Серых Александру Ивановичу

за 17

против нет

недействительных бюллетеней нет

Председатель счетной комиссии:

Гольманцев А.М.

Члены комиссии:

Дергачев А.А.
Цоциков М.В.

Подписи

Гольманцев А.М.
Дергачев А.А. Цоциков М.В.

заверяю

Ученый секретарь ИОХ РАН к.х.н.

И.К. Коршевец



ЯВОЧНЫЙ ЛИСТ

членов диссертационного совета Д 002.222.02

к заседанию совета *11 ноября 2014 г, протокол № 2*

по защите докторской диссертации Серых Александром Ивановичем

по специальности 02.00.04 – физическая химия

№	Фамилия И.О.	Ученая степень, шифр специальности в совете	Явка на заседание (подпись)	Получение бюллетеня (подпись)
1.	Казанский Владимир Борисович (председатель)	академик 02.00.04		
2.	Лapidус Альберт Львович (заместитель председателя)	чл.-корр.РАН 02.00.13		
3.	Усачев Николай Яковлевич (заместитель председателя)	д.х.н. 02.00.13	<i>[Handwritten Signature]</i>	
4.	Елисеев Олег Леонидович (ученый секретарь)	к.х.н. 02.00.15	<i>[Handwritten Signature]</i>	
5.	Анаников Валентин Павлович	чл.-корр.РАН 02.00.15		
6.	Богдан Виктор Игнатьевич	д.х.н. 02.00.04	<i>[Handwritten Signature]</i>	
7.	Веденяпин Альберт Александрович	д.х.н. 02.00.15	<i>[Handwritten Signature]</i>	
8.	Жаров Алексей Алексеевич	д.х.н. 02.00.04	<i>[Handwritten Signature]</i>	
9.	Гульятй Вадим Павлович	д.х.н. 02.00.04	<i>[Handwritten Signature]</i>	
10.	Гюльмалиев Агаджан Мирзоевич	д.х.н. 02.00.04	<i>[Handwritten Signature]</i>	
11.	Дергачев Александр Александрович	д.х.н. 02.00.13	<i>[Handwritten Signature]</i>	
12.	Жагфаров Фирдавес Гаптелфартович	д.х.н. 02.00.13	<i>[Handwritten Signature]</i>	
13.	Коган Виктор Миронович	д.х.н. 02.00.15	<i>[Handwritten Signature]</i>	<i>[Handwritten Signature]</i>
14.	Кустов Леонид Модестович	д.х.н. 02.00.15		
15.	Колесников Станислав Петрович	д.х.н. 02.00.04		
16.	Корчак Владимир Николаевич	д.х.н. 02.00.15	<i>[Handwritten Signature]</i>	<i>[Handwritten Signature]</i>
17.	Мортиков Евгений Сергеевич	д.т.н. 02.00.13	<i>[Handwritten Signature]</i>	<i>[Handwritten Signature]</i>
18.	Сахаров Алексей Михайлович	д.х.н. 02.00.13	<i>[Handwritten Signature]</i>	<i>[Handwritten Signature]</i>
19.	Стахеев Александр Юрьевич	д.х.н. 02.00.15	<i>[Handwritten Signature]</i>	<i>[Handwritten Signature]</i>
20.	Харламов Вячеслав Васильевич	д.х.н. 02.00.13	<i>[Handwritten Signature]</i>	<i>[Handwritten Signature]</i>
21.	Цодиков Марк Вениаминович	д.х.н. 02.00.15	<i>[Handwritten Signature]</i>	<i>[Handwritten Signature]</i>
22.	Чернавский Петр Александрович	д.х.н. 02.00.04	<i>[Handwritten Signature]</i>	<i>[Handwritten Signature]</i>
23.	Шелимов Борис Николаевич	д.х.н. 02.00.04	<i>[Handwritten Signature]</i>	<i>[Handwritten Signature]</i>

Ученый секретарь Совета, к.х.н.

[Handwritten Signature] О.Л. Елисеев

[Handwritten Signature] Подпись к.х.н. О.Л. Елисеева, завершающий
ученый секретарь ЦОХ РАН к.х.н. И.К. Кутырев



СТЕНОГРАММА

заседания диссертационного совета Д 002.222.02
при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
«Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН»
от 11 ноября 2014 г.

Председатель: д.х.н., профессор Усачев Н.Я.

Ученый секретарь: к.х.н. Елисеев О.Л.

На заседании Совета присутствуют следующие члены Совета:

Богдан В. И.	д.х.н.	02.00.04
Веденяпин А. А.	д.х.н.	02.00.15
Гультяй В. П.	д.х.н.	02.00.04
Гюльмалиев А. М.	д.х.н.	02.00.04
Дергачев А. А.	д.х.н.	02.00.13
Елисеев О. Л.	к.х.н.	02.00.15
Жаров А. А.	д.х.н.	02.00.04
Коган В. М.	д.х.н.	02.00.15
Корчак В. Н.	д.х.н.	02.00.15
Мортиков Е. С.	д.т.н.	02.00.13
Сахаров А.М.	д.х.н.	02.00.13
Стахеев А. Ю.	д.х.н.	02.00.15
Усачев Н. Я.	д.х.н.	02.00.13
Харламов В. В.	д.х.н.	02.00.13
Цодиков М. В.	д.х.н.	02.00.15
Чернавский П. А.	д.х.н.	02.00.04
Шелимов Б. Н.	д.х.н.	02.00.04

Н.Я. Усачев: Начинаем заседание. Поскольку по болезни отсутствуют Владимир Борисович Казанский и Альберт Львович Лapidус, заседание буду

вести я. Итак, у нас на повестке дня один вопрос – это защита докторской диссертации Серых Александром Ивановичем по теме «Формирование, природа и физико-химические свойства катионных центров в каталитических системах на основе высококремнеземных цеолитов». Официальные оппоненты – доктор физико-математических наук Цыганенко Алексей Алексеевич, доктор химических наук Чукин Геннадий Дмитриевич и доктор химических наук Матышак Валерий Андреевич. Ведущая организация – это МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет. Слово предоставляется секретарю совета Елисееву Олегу Леонидовичу для оглашения документов, которые имеются в деле Александра Ивановича.

О.Л. Елисеев: В личном деле соискателя Серых Александра Ивановича имеются следующие документы: заявление на имя председателя Совета о приеме диссертации к защите, диссертация, автореферат, выписка из протокола межлабораторного коллоквиума лабораторий № 38, 14 и 15 от 19 февраля 1914 года (коллоквиум рекомендует диссертацию к защите), заключение экспертного совета, в котором диссертация также рекомендована к защите, список рассылки автореферата, заверенная копия диплома кандидата химических наук, характеристика, подписанная заведующим лабораторией Виктором Мироновичем Коганом и директором института Михаилом Петровичем Егоровым, и отзывы официальных оппонентов, ведущей организации и несколько отзывов на автореферат. Все документы удовлетворяют установленным требованиям.

Н.Я. Усачев: Есть ли вопросы по документам, которые имеются в деле Александра Ивановича? Если нет, тогда, Александр Иванович, Вам предоставляется слово для доклада.

А.И. Серых: делает доклад.

Н.Я. Усачев: Спасибо. Пожалуйста, вопросы.

М.В. Цодиков: Мне очень интересна активация и хемосорбция азота и водорода. Может быть, вы сможете так получать аммиак в существенно более мягких условиях?

А.И. Серых: К сожалению, вероятно, это невозможно, так как нагревание в присутствии водорода разрушает одновалентные катионы меди, восстанавливая их до нульвалентного состояния.

М.В. Цодиков: У вас активируется азот и водород. Если у Вас два активированных состояния, значит, может произойти взаимодействие.

А.И. Серых: Азот адсорбируется значительно сильнее, чем водород. Это было установлено при адсорбции смеси азота и водорода. При адсорбции смеси азот вытесняет адсорбированный водород.

М.В. Цодиков: То есть не взаимодействуют.

А.И. Серых: Да, на одном центре нельзя получить две активированные молекулы.

М.В. Цодиков: Спасибо. Еще можно один вопрос?

Н.Я. Усачев: Да.

М.В. Цодиков: В классическом понимании есть гидридообразующие металлы, которые действительно образуют с водородом достаточно прочную связь. Вы представили целый ряд металлов, которые напрямую образуют связь с водородом. Не гидроксилы, в которых водород присоединяется к кислороду, а прямо к металлу. Это стабильная связь? Она сохраняется при комнатной температуре? То есть вы можете сохранять какое-то количество водорода?

А.И. Серых: Вы имеете в виду на катионах одновалентной меди или на всех?

М.В. Цодиков: На всех.

А.И. Серых: В диссоциированном состоянии на изученных катионах гидриды стабильно могут присутствовать при комнатной температуре. Но даже на катионах меди при комнатной температуре адсорбция водорода довольно прочная, что видно из изотермы адсорбции.

М.В. Цодиков: Спасибо.

Н.Я. Усачев: Так, пожалуйста, вопросы еще.

И.В. Мишин: Что вы вкладываете в понятие близкорасположенные тетраэдры и удаленные друг от друга? Ведь в цеолитах ZSM-5 с отношением

кремния к алюминию порядка 15 в одном кольце не может быть два атома алюминия.

А.И. Серых: На этот вопрос можно ответить следующим образом. Распределение алюминия в каркасе цеолита неоднородное. Присутствие двух атомов алюминия в одном шестичленном кольце имеет конечную вероятность.

Из других исследований известно, что распределение алюминия в каркасе цеолита неоднородно как микроскопически, так и макроскопически. И вероятность существования таких центров довольно высока и она тем выше, чем ниже отношение кремния к алюминию. Этот вопрос исследовался достаточно подробно для кобальтсодержащих цеолитов ZSM-5, в частности в работах Вихтерловой, в которых обсуждается присутствие двух алюминий-кислородных тетраэдров в одном шестичленном кольце. Из наших спектроскопических данных следует, что большая часть катионов цинка компенсирует заряды именно удаленных друг от друга алюминий-кислородных тетраэдров. А концентрация центров, в которых катионы цинка компенсируют отрицательные заряды алюминий-кислородных тетраэдров, находящихся в одном шестичленном кольце существенно ниже.

Н.Я. Усачев: Вы удовлетворены ответом?

И.В. Мишин: А какими критериями вы руководствуетесь, когда разделяете катионные центры двух типов?

А.И. Серых: Мы руководствуется интенсивностями различных полос поглощения в ИК спектре адсорбированного водорода. Имеются две полосы, которые характеризуют двухвалентные катионы цинка в разных позициях. Как я уже говорил, мы исследовали цеолиты с разным отношением кремния к алюминию в каркасе и с разным содержанием цинка. При использовании цеолитов с невысоким отношением кремния к алюминию относительная интенсивность более высокочастотной полосы выше, чем интенсивность этой полосы для цеолитов с высоким отношением кремния к алюминию. То есть, при высоких отношениях кремния к алюминию, например 40 или 80, интенсивность этой полосы очень низка и разумно предположить, что при высоких отношениях

кремния к алюминию в каркасе цеолита большая часть катионов цинка компенсируют как раз отрицательные заряды удаленных друг алюминий-кислородных тетраэдров, а концентрация катионов цинка, которые компенсируют отрицательные заряды близко расположенных алюминий-кислородных, тетраэдров чрезвычайно низка. То есть, есть корреляция интенсивности низкочастотной полосы поглощения с отношением кремния к алюминию в каркасе. Также есть корреляция интенсивности низкочастотной полосы в ИК спектре адсорбированного водорода с содержанием цинка в образцах. Очевидно, что при низких содержаниях цинка первоначально заполняются менее энергетичные ионообменные позиции (показывает на рисунке позиции в центре шестичленных колец и соответствующую полосу поглощения в ИК спектре адсорбированного водорода), а при больших содержаниях, когда эти позиции уже заполнены, начинается заполнение более высокоэнергетичных позиций (показывает на рисунке слайда соответствующие катионные позиции и низкочастотную полосу в ИК спектре адсорбированного водорода).

Н.Я. Усачев: Так, Борис Николаевич.

Б.Н. Шелимов: У меня один вопрос появился, глядя на этот слайд. Вот скажите, что это за полоса поглощения в районе 4100 (обратных сантиметров)?

А.И. Серых: Это полоса от адсорбции водорода на кислотных гидроксильных группах. Полоса при 4120-4125 – от адсорбции водорода на силанольных группах.

Б.Н. Шелимов: Это колебания связи Н-Н (адсорбированного водорода)?

А.И. Серых: Да.

Б.Н. Шелимов: Хорошо, у меня есть еще один вопрос по галлию. Вот вы предполагаете, что есть обратимая реакция диспропорционирования Ga^+ на Ga^0 и Ga^{3+} . Причем под воздействием водорода у Вас Ga^{3+} и Ga^0 превращаются в Ga^+ . А в каких условиях идет обратное превращение?

А.И. Серых: При высоких температурах идет прямое и обратное превращение. Если отсутствуют молекулы, которые могут диссоциировать на

катионах трехвалентного галлия, что реализуется в условиях сверхвысокого вакуума, тогда эти катионы стабильны. Когда происходит подлет молекулы, которая диссоциирует на катионах трехвалентного галлия, тогда происходит образование катионов одновалентного галлия с помощью рядом присутствующего нульвалентного галлия. Опять-таки, когда отсутствуют молекулы способные диссоциировать на катионах трехвалентного галлия, катионы одновалентного галлия диспропорционируют тем самым катионы трехвалентного галлия регенерируются. Трудность их обнаружения заключается в том что эти катионы трехвалентного галлия чрезвычайно активны. Но, тем не менее, они реально существуют как в условиях сверхвысокого вакуума, так и в условиях среднего вакуума, как это было показано экспериментом с окислением восстановленного Ga-ZSM-5 (показывает слайд, объясняющий стабилизацию катионов трехвалентного галлия в ZSM-5 окислением в кислороде) была обнаружена высокая концентрация катионов трехвалентного галлия.

Б.Н. Шелимов: Вот это диспропорционирование Ga^{3+} и Ga^0 , оно без водорода не идет?

А.И. Серых: Диспропорционирование катионов одновалентного галлия как раз идет без водорода, а регенерация катионов одновалентного галлия без водорода не идет.

Б.Н. Шелимов: Но тут написана реакция с водородом, в присутствии водорода. Если водорода нет, то это будет или нет?

А.И. Серых: Нет.

Б.Н. Шелимов: Вот здесь в уравнение водород у вас не входит. Он сокращается слева и справа. Значит Ga^{3+} плюс $2Ga^0$ равняется $3Ga^+$. Водород как-то здесь не нужен.

А.И. Серых: Нет. В отсутствие водорода продукты диспропорционирования стабильны. Как при комнатной температуре, так и при высокой.

Б.Н. Шелимов: Вы сказали также, что вот эти ионы галлия являются активными центрами в реакции дегидрирования углеводородов. Как Вы

представляете первичное взаимодействие молекул углеводов с этими центрами, и что при этом получается?

А.И. Серых: Очевидно, что взаимодействие молекул углеводов с катионами трехвалентного галлия происходит по механизму, подобному механизму взаимодействия молекул углеводов с катионами трехвалентного галлия на поверхности оксида галлия, подобному механизму взаимодействия с катионами трехвалентного алюминия на поверхности оксида алюминия. Эти реакции изучались, в частности, в нашем институте. Диссоциация углеводов на катионах трехвалентного алюминия изучалась в 33 лаборатории в диссертации Боровкова. Диссоциация молекул углеводов на катионах трехвалентного галлия на поверхности оксида галлия исследовалась в диссертации Субботиной. Я думаю, что механизм одинаков. На первой стадии происходит активация С-Н связи и ее диссоциация с образованием алкила галлия и кислотной гидроксильной группы. Насколько при этом стабилен алкил галлия, таких исследований пока нет и, наверное, требуются дальнейшие исследования.

Н.Я. Усачев: Так, пожалуйста, еще вопросы.

В.И. Богдан: На картинке мы видим, изолированные ионы Ga^{3+} как бы стягивают стены цеолита ZSM-5. Скажите, пожалуйста, вы каким-то образом оценивали, способна ли энергетически существовать такая картина, поскольку это электростатическое взаимодействие изолированных ионов, и какова энергетика, поскольку вот эти искажения кристаллических решеток очень энергетически затратный процесс? Это первый вопрос. И второй вопрос. Каким образом доказывается, что изолированные катионы, в частности галлий, находятся именно в этом пространстве, именно в пористой системе цеолита, а не изоморфно замещает алюминий решетки? При этом алюминий может выходить в это пространство. И дальше, были ли такие эксперименты: вместо галлия таким же образом наносить на ZSM-5 алюминий? Поскольку для алюминия известны алюминий-гидридные системы и все переходы очень хорошо изучены. Не связано ли это с таким механизмом, то есть галлий может

замещать изоморфно алюминий и все эти эффекты это алюминиевые эффекты. Спасибо.

А.И. Серых: Спасибо за вопрос. Что касается гибкости каркаса цеолитов, в частности цеолита ZSM-5, то она хорошо известна. В каналы цеолита ZSM-5 могут проникать молекулы, которые своим размером превышают размеры каналов цеолита. Это такие молекулы, как эллиптическая молекула нафталина, размер которой 3,7 на 7 ангстрем. Это свидетельствует о том, что каркас цеолита достаточно гибкий. Известно, что если структурный угол кислород-кремний-кислород трудно меняется, изменение этого угла требует высоких энергетических затрат, то изменение угла кремний-кислород-кремний происходит достаточно легко и поэтому цеолиты способны содержать в себе молекулы, которые по форме и по размеру не соответствуют каналам цеолита. В науке о цеолитах есть понятие окно гибкости. Перед синтезом цеолитов оценивается окно гибкости целевых цеолитных структур, которые предполагается синтезировать. Теоретическая гибкость каркаса цеолитов чрезвычайно высока. Три года назад была опубликована статья, оценивающая теоретическую гибкость каркасов, где рассматривались идеальные каркасы цеолитов, в которых присутствует только кремний – фактически силикалит. И было обнаружено, что в результате деформации, которая происходила без изменений углов между связями, а только за счет вращения вокруг связей, плотность цеолита может увеличиваться на величину около 20%. Я имею в виду цеолит ZSM-5. Конечно же, реальный цеолит вряд ли может обладать такой гибкостью, но каналы цеолитов могут довольно сильно деформироваться без высоких энергетических затрат. Если присутствует какое-либо электростатическое взаимодействие – катионов с каркасом цеолита, то вероятно способность к деформации каркаса может быть еще более высокой. Именно этим можно объяснить существование обменных катионов цинка и галлия, компенсирующих отрицательные заряды удаленных друг от друга в каркасе цеолита алюминий-кислородных тетраэдров. Что касается изоморфного замещения алюминия галлием, то оно может происходить в более жестких

условиях, согласно литературе. В нашей работе мы этого не наблюдали, потому как все наблюдаемые процессы были обратимы. Например, возвращаясь к РФЭС спектрам Ga-ZSM-5. Спектры до диспропорционирования и после диспропорционирования Ga^+ и последующего прогрева в водороде идентичны между собой и, по-видимому, никаких серьезных изменений не происходит.

Я надеюсь, что я ответил на вопрос?

Н.Я. Усачев: Да, пожалуйста.

М.В. Цодиков: В дополнение, мне бы хотелось спросить вас, проясните немножко меня. Здесь написано химическое уравнение. Как правило, химические уравнения отвечают стабильным системам. Катализ всегда связан с образованием метастабильных соединений, имеющих определенное время жизни и в зависимости от метода, который вы используете, вы можете находить те или иные формы. В частности водород, который у вас здесь указан. Если это стабильная система, то это стехиометрическая реакция. Вы говорите, что в катализе дегидрирования должна быть метастабильная система и все центры, о которых мы сейчас рассуждаем, они видимо должны быть метастабильными, так сказать, короткоживущими в ходе активации. Что вы подразумеваете под этим? Если у вас стабильные гидридные формы, тогда протекает чисто стехиометрическая реакция, приводящая к дегидрированию алканов. Схема циклическая, Вы можете это подтвердить. Если это метастабильные состояния, тогда есть число каталитических циклов в определенное время и это у вас работает как катализатор.

А.И. Серых: Спасибо за вопрос. Эта цепочка уравнений написана как пример процессов, которые могут объяснить регенерацию катионов одновалентного галлия и взаимодействие продуктов диспропорционирования одновалентных катионов галлия- катионов трехвалентного галлия и нульвалентного галлия в присутствии водорода. Промежуточные продукты в этом уравнении нестабильны. В частности из литературы известны гидриды галлия в цеолиты ZSM-5. Это известно из работ Джоши и Томсона. Это, пожалуй, одна нестабильная структура. Также нульвалентный галлий

взаимодействует с кислотными протонами. Быстро взаимодействует. И получаются три катиона одновалентного галлия. Этот одновалентный галлий диспропорционирует на катионы трехвалентного галлия и нульвалентный галлий. И продукты диспропорционирования стабильны. При взаимодействии с молекулами, которые способны диссоциировать – это водород, углеводороды, вода – на катионах трехвалентного галлия происходит разрушение этих катионов и образование катионов одновалентного галлия. То есть идет циклический процесс. Разрушение и регенерация таких центров.

Н.Я. Усачев: Так, пожалуйста, еще вопросы. Если вопросов нет, тогда я должен объявить пятиминутный перерыв.

Н.Я. Усачев: Сейчас у нас Олег Леонидович, секретарь Совета зачитает отзыв ведущей организации и сделает некоторые выдержки из отзывов, которые поступили на автореферат.

О.Л. Елисеев: Ведущая организация - химический факультет Московского государственного университета - написала отзыв, подписанный заведующей лабораторией кинетики и катализа Ивановой И.И., деканом факультета и заведующим кафедрой физической химии Луниным В.В. (Зачитывает выдержки из отзыва ведущей организации. Отзыв прилагается).

Пришли также отзывы на автореферат. Все отзывы положительные. Отзыв, подписанный заведующим лабораторией кислотно-основного катализа Института катализа им Борескова Паукштисом Е.А. (зачитывает замечания). Прислал отзыв доктор химических наук, профессор кафедры технологии неорганических веществ РХТУ им. Д.И. Менделеева Алехина М.Б. Отзыв содержит следующие замечания (зачитывает замечания). Отзыв, подписанный заведующим лабораторией сорбционных процессов Института физической химии и электрохимии РАН доктором физико-математических наук Фомкиным А.А. Отзыв содержит единственное замечание (зачитывает). И отзыв, подписанный заведующим лабораторией приготовления катализаторов профессором Кутеповым Б.И. из Института нефтехимии и катализа РАН, город Уфа. Отзыв содержит следующие замечания: (зачитывает замечания).

Н.Я. Усачев: Александр Иванович, если у вас есть, что ответить, поделитесь с членами ученого совета.

А.И. Серых: Отзыв ведущей организации. Я еще раз прочитаю о недостатках (Зачитывает. После зачитывания каждого замечания, соглашается с ними, сделав короткие комментарии).

Отзыв Паукштиса Евгения Александровича. (Зачитывает первое замечание об обратимости деформаций каркаса цеолита). Надо сказать, что деформация каркаса, конечно же, обратима. Эта деформация исчезает в значительной степени при диссоциации водорода или алканов на катионах, когда одна из связей с каркасом обрывается. (Зачитывает второе замечание об отнесении полос поглощения в ИК спектре азота, адсорбированного на медьсодержащий цеолит ZSM-5 – рисунок 15 автореферата). Это полосы составных колебаний адсорбированных молекул азота – сумма валентных колебаний и колебаний молекулы азота относительно центра адсорбции. Эти полосы обсуждаются в диссертации, но в автореферате, действительно, они не обсуждаются. Это мое упущение. (Зачитывает третье замечание о поглощении в области 32000 в УФ-Вид спектрах цеолита ZnNaY) Поглощение в области 32000 см^{-1} вероятнее всего связано с присутствием в образце железа, которое могло присутствовать в исходном цеолите или вноситься в процессе прессования. При вычитании спектров цинксодержащего образца и исходного цеолита это поглощение исчезает. (Зачитывает четвертое замечание о стабильности цеолитов в глубоком слое – deep bed). Чтобы избежать эффекта deep bed-глубокого слоя дегидратация и дегидроксилирование цеолитов проводилась с очень медленным подъемом температуры, так что даже цеолиты со структурой фожазита оказывались стабильны и не разрушались. Это следовало из того, что в результате высокотемпературного вакуумирования в ИК спектрах цеолитов интенсивность полосы поглощения от силанольных гидроксильных групп не возрастала, и новых полос от внекаркасных гидроксильных групп не возникало. Тем более, не происходила разрушение каркаса цеолитов ZSM-5.

Отзыв Алехиной Марины Борисовны. (Зачитывает первое замечание относительно нечеткой формулировки первого вывода). В первом выводе идет речь об одном типе катионных центров – катионах, которые компенсируют отрицательные заряды удаленных друг от друга алюминий-кислородных тетраэдров. Первый тип катионных центров в этом выводе не обсуждается. (Зачитывает второе замечание о промышленных гранулированных и лабораторных образцах цеолитов). Все образцы цеолитов, которые использовались – лабораторные. Что касается механизма формирования катионных центров в промышленных гранулированных образцах, то принципиального отличия быть не должно. Единственно, что помимо центров, которые образуются в каналах цеолитов, в промышленных образцах какие-то центры дополнительно могут формироваться на поверхности связующего.

Отзыв профессора Фомкина А.А. (Зачитывает замечание относительно полос поглощения в ИК спектре азота, адсорбированного на медьсодержащий ZSM-5 – рисунок 15 автореферата). Полосы поглощения при 2540, 2650 и 2782 см^{-1} относятся к составным колебаниям адсорбированных молекул азота. Полоса поглощения при 2256 см^{-1} относится к колебаниям адсорбированных молекул азота $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$, присутствующих в азоте благодаря естественному содержанию изотопа ^{15}N .

Отзыв профессора Кутелова Б.И. (Зачитывает первое замечание о степени обмена катионов натрия на двух и трехвалентные катионы в исследованных образцах). Что касается цеолита Y, то я с замечанием согласен. Что касается цеолитов ZSM-5, то в работе использовались, как правило, водородные формы этого цеолита, а концентрация вводимых катионов была различной. (Зачитывает второе замечание об использовании кадмийсодержащих цеолитов). Катионы кадмия в ZSM-5 активны в дегидрировании легких алканов. Эта система исследовалась не только мной, а также у нас в ИОХе Александром Александровичем Дергачевым. Так что я думаю, интерес к этой системе имеет место быть, по крайней мере, фундаментальный. (Зачитывает замечание о неудачных словосочетаниях в автореферате). Пробные молекулы – это широко

используемый термин. Пробными молекулами являются молекулы-тесты CO, водород и разные другие. Гостевые молекулы – это вообще говоря относится к любым посторонним молекулам, которые могут содержаться в каналах и полостях цеолитов. Что касается замечания о терминах многовалентный и мультивалентный, то я с этим замечанием согласен. Спасибо.

Н.Я. Усачев: Спасибо. Теперь переходим к следующему этапу нашего заседания – это выступление официальных оппонентов. Слово предоставляется первому по порядку стоящему в автореферате. Выступает Матышак Валерий Андреевич.

В.А. Матышак: (зачитывает отзыв)

Н.Я. Усачев: Спасибо. Так, Александр Иванович, есть ли желание у вас ответить на сделанные замечания.

А.И. Серых: Я, прежде всего, благодарен Валерию Андреевичу за детальный анализ моей диссертации, за все замечания, с которыми я в принципе согласен. Что касается механизма диспропорционирования катионов, движущей силы диспропорционирования катионов, то я думаю, что она такая же, как и в неорганических соединениях соответствующих металлов. Движущие силы вообще говоря термодинамические. На микроскопическом уровне это энергии исчезающих и образующихся связей и энергия стабилизации кристаллическим полем (выигрыш энергии за счет координации). Спасибо.

Н.Я. Усачев: Спасибо. Слово предоставляется Цыганенко Алексею Алексеевичу.

А.А. Цыганенко: (зачитывает отзыв)

Н.Я. Усачев: Спасибо, Алексей Алексеевич. И теперь, Александр Иванович.

А.И. Серых: Я благодарен Алексею Алексеевичу за подробный, детальный анализ моей работы. Практически со всеми замечаниями я согласен. Что касается образования связи металл-металл между катионами одновалентного кадмия она бывает в различных неорганических соединениях кадмия, а также обнаружена при исследовании фожазитов, содержащих катионы одновалентного кадмия. Что касается возможности образования таких пар с точки зрения

расстояния между катионами, то длина связи металл-металл больше двух ангстрем, приблизительно 2,5 ангстрема. Длина связи кадмий –кислород составляет приблизительно 2 ангстрема. Такие пары могут соединять алюминий-кислородные тетраэдры на расстоянии 6-6,5 ангстрем, что является достаточно большим расстоянием для распределения алюминий-кислородных тетраэдров в каркасе ZSM-5. Такие расстояния в ZSM-5 должны встречаться довольно часто. Если еще дополнительно учесть некоторую деформацию каркаса ZSM-5, то возможно образование таких димеров, которые компенсируют отрицательные заряды еще более удаленных алюминий-кислородных тетраэдров. Спасибо.

Н.Я. Усачев: Спасибо. И так, сейчас будет выступать Чукин Геннадий Дмитриевич.

Г.Д. Чукин: (зачитывает отзыв)

Н.Я. Усачев: Спасибо большое, Геннадий Дмитриевич. Так, Александр Иванович.

А.И. Серых: Я благодарен Геннадию Дмитриевичу за детальное ознакомление с моей работой, за ценные замечания. С большинством замечаний я согласен. Что касается оценки среднего расстояния между алюминий-кислородными тетраэдрами, то они в литературе имеются. В частности в работе Макалира, Риса, Новака. В литературном обзоре эта работа обсуждается. Конечно же, при анализе результатов исследования цинксодержащих цеолитов ZSM-5 следовало бы обсудить эти расстояния. Что касается замечания о том, что гибкость каркаса затруднительна, то я не совсем согласен. По литературным данным о высокой гибкости каркаса цеолита я уже рассказывал, отвечая на вопрос Богдана Виктора Игнатьевича. Согласно литературным данным, каркас цеолита обладает весьма высокой гибкостью. Именно благодаря широкому диапазону изменения углов кремний-кислород кремний, а также возможному вращению вокруг связей каркаса. Спасибо.

Н.Я. Усачев: Так, спасибо. Теперь у нас могут выступать все присутствующие. Естественно, члены диссертационного совета, а также все, кто захочет. Пожалуйста, Николай Дмитриевич.

д.х.н. Н.Д. Чувылкин: Автореферат я прочитал. И вот, судя по автореферату и докладу, который мы здесь прослушали, работа с моей точки зрения весьма добротная. Единственное, что меня огорчило, это отсутствие квантовой химии. В этой связи припоминается забавный случай, который имел место быть здесь в этом зале, правда, много-много лет назад. Тогда состоялась докторская защита, защищался Шапиро из лаборатории Олега Матвеевича Нефедова. Председателем тогда был Николай Константинович Кочетков, а один из оппонентов был из Питера. Если мне память не изменяет, профессор Кукушкин. И вот он заявил буквально следующее, что очень хорошо, что диссертант не использовал методы квантовой химии. Очень хорошо, что он не проводил квантово-химические расчеты, поскольку это бесполезно. Мне кажется, что если бы Александр Иванович обратился к квантовохимическим расчетам, то работа значительно выиграла бы, а ответы на вопросы были бы более глубокими. Тем более, что, насколько я понимаю, техникой квантовохимических расчетов он владеет. По крайней мере, на памяти у меня одна из совместных с ним работ, где работа эта была чисто квантовохимическая и сделана она была в связи с необходимостью интерпретации опубликованных экспериментальных данных в литературе. Так что моя рекомендация Александру Ивановичу в дальнейшем квантовой химией не пренебрегать. Я не член ученого совета, поэтому я не могу отдать свой голос за, но могу призвать членов ученого совета единодушно проголосовать за эту работу. Спасибо за внимание.

Н.Я. Усачев: Спасибо, Николай Дмитриевич. Я думаю, здесь отвечать не надо. Это рекомендация. Они всегда полезны и нужно их учитывать. Так, есть ли еще желающие выступить? Марк Вениаминович.

М.В. Цодиков: Мне очень понравилась работа. Вы знаете, здесь не только квантовой химии нет. Здесь нет собственно катализа, но работа очень полезная.

Медь-ZSM-5 – известнейший катализатор фирмы Мобил. Катализатор, с помощью которого получают метанол, диметиловый эфир, олефины из диметилового эфира, топливо, бензины на основе метанола. На цинк-ZSM-5 катализатор сейчас бум. Вот недавно наши коллеги из Италии статью написали по кинетике превращения пропана в ароматические соединения. Работали с цинк-ZSM-5 и в нашем институте, получали на Ангарском заводе. В сегодняшней работе я услышал много полезного и актуального. Собственно говоря сущность работы в ее названии о физико-химических свойствах активных центров, об их активации. Здесь очень интересно рассматривается все, что предшествует катализу. Например, два типа катионов цинка. Вы EXAFS методом пользовались? Нет. Очень жалко, было бы интересно расстояния цинк-кислород посмотреть. Конечно, активация азота – безумно интересно. Я уверен, я не выдержал бы, ну палладий посадил бы чуть-чуть и попробовал бы получить аммиак.

Н.Я. Усачев: Но там давление, давление слабое.

М.В. Цодиков: Азот активируется.

Н.Я. Усачев: Он не активируется, он возбуждается.

М.В. Цодиков: Да, здесь взаимоисключающая адсорбция водорода. Азот, как я понял, хемосорбируется сильнее, чем водород. Ну, такой расширенный круг получения гидридных активных центров. Можно гидрирование проводить, например, селективное гидрирование. Это тоже очень интересно. Я увидел много самых больших перспектив и эта работа может продолжиться в работах других исследователей.

Ну еще и явление магнитострикции. При воздействии электрического поля изменяется расстояние. Потом, люминофор. Я так понимаю, облучали в ультрафиолете, а видели видимый свет.

А.И. Серых: Тоже ультрафиолет, но более длинноволновый.

М.В. Цодиков: Ну во всяком случае все это очень интересно и работа имеет много развитий. Она полезна для всех, кто занимается каталитическими работами. Здесь исследован широкий круг активных центров, какие они могут

быть. И дальше нужно смотреть, что будет уже в катализе. Я буду голосовать за. Считаю, что работа по всем параметрам соответствует докторской диссертации.

Н.Я. Усачев: Спасибо большое. Так, есть еще желающие выступить? Ну больше энтузиастов я не вижу. Я хочу сказать, что в принципе пожелания, которые мы услышали от Николая Дмитриевича насчет квантовых расчетов и пожелания Марка Вениаминовича для того, чтобы использовать эти системы в катализе, чтобы катализ присутствовал – это как раз те больших два «крыла» у этой мощной, так сказать «птицы», которая сегодня была продемонстрирована. И много экспериментального материала и теоретические подходы. В общем, информации о состоянии очень важных цеолитных систем было получено Александром Ивановичем очень много. И я думаю, что мы нисколько не ошибемся, более того, будем правы, если поддержим эту работу и единогласно проголосуем. Поэтому, Александр Иванович, по регламенту предоставляется вам слов. Но не последнее, а заключительное. Пожалуйста.

А.И. Серых: Сначала я хочу согласиться с замечанием о том, что отсутствуют каталитические данные, однако оправданием этому является широкая исследованность реакций на изученных в работе системах.

М.В. Цодиков: Это не было замечанием.

А.И. Серых: Что касается квантовой химии, то квантовая химия была использована в работе при моделировании адсорбции азота на катионах одновалентной меди. Что касается квантовой химии в цинксодержащих цеолитах, то такие работы были сделаны теоретиками из нашего института, из Новосибирска, из Голландии. Они хорошо подтверждают результаты, полученные в данной работе. Что касается квантовохимического моделирования галлийсодержащих цеолитов, то в этих вычислениях необходимо моделировать реальную гибкость каркаса цеолита и...

Н.Я. Усачев: Александр Иванович, позвольте я вас перебыю. Обычно в последнем слове говорят спасибо.

А.И. Серых: Да. В заключение я хочу поблагодарить председателя ученого совета и членов ученого совета за предоставленную мне возможность доложить

результаты моей работы. За обсуждение результатов моей работы, за заданные вопросы. Хочу поблагодарить моих оппонентов. Алексея Алексеевича Цыганенко, Валерия Андреевича Матышака, Геннадия Дмитриевича Чукина за детальный анализ моей работы и ценные замечания. Также я хотел бы поблагодарить (перечисляет по именам людей с благодарностями в их адрес).

Н.Я. Усачев: Теперь мы переходим к выбору счетной комиссии. Предлагаются такие кандидатуры: Гюльмалиев Агаджан Мирзоевич, Цодиков Марк Вениаминович и Дергачев Александр Александрович. Есть ли возражения против такой команды мощной? Тогда, пожалуйста, счетная комиссия, просьба приступить к работе.

После перерыва:

Н.Я. Усачев: Слово предоставляется председателю счетной комиссии Агаджану Мирзоевичу Гюльмалиеву.

А.М. Гюльмалиев: Зачитывает протокол счетной комиссии, избранной диссертационным советом Д 002.222.02 при Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН от 11 ноября 2014 г., для подсчёта голосов при тайном голосовании по вопросу о присуждении Серых Александру Ивановичу ученой степени доктора химических наук.

Решением ВАК Минобразования и науки РФ от 21.05.2010 г. № 1030-396 состав диссертационного совета утвержден в количестве 23 человек на период действия номенклатуры специальностей научных работников, утверждённой приказом Минобрнауки России от 25.02.2009 г. № 59. Присутствовали на заседании 17 членов совета, в том числе докторов наук по профилю рассматриваемой диссертации – 6. Роздано бюллетеней – 17, осталось не розданных бюллетеней – 6, оказалось в урне бюллетеней – 17.

За – 17, против – нет, недействительных – нет.

Н.Я. Усачев: Мы должны утвердить протокол счетной комиссии и принять за основу Заключение, которое мы тоже должны утвердить, то есть это будет у нас в протоколе. Есть ли возражения против того, что, во-первых, утвердить

протокол счетной комиссии и взять за основу то Заключение, с которым были ознакомлены члены диссертационного совета? Есть ли возражающие? Значит это единогласно.

Мы можем поздравить Александра Ивановича с присуждением ему ученой степени доктора химических наук.

ПОСТАНОВИЛИ

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

предложена оригинальная идея о природе активных центров каталитической реакции дегидрирования легких парафинов в высококремнеземных цеолитах ZSM-5, содержащих обменные катионы двух- и трехвалентных металлов (цинка, кадмия и галлия). Доказано, что эти катионы компенсируют отрицательные заряды удаленных друг от друга в каркасе цеолита алюминий-кислородных тетраэдров;

доказана способность обменных двухвалентных катионов цинка и кадмия в ZSM-5, компенсирующих отрицательные заряды пространственно удаленных алюминий-кислородных тетраэдров каркаса цеолита, активировать и диссоциативно адсорбировать водород и углеводороды;

доказано образование трехвалентных обменных катионов галлия в Ga-ZSM-5 в результате диспропорционирования одновалентных катионов галлия;

обнаружена интенсивная фотолюминесценция цеолита ZSM-5, содержащего обменные одновалентные катионы галлия;

обнаружена хемосорбция водорода при комнатной температуре на обменных одновалентных катионах меди в ZSM-5;

обнаружено сильное понижение частоты колебаний молекул водорода и азота, адсорбированных на низковалентных катионах переходных металлов - одновалентных обменных катионах меди и никеля в ZSM-5;

доказано, что при адсорбции азота на цеолите Cu-ZSM-5, содержащем обменные одновалентные катионы меди, образуются адсорбционные комплексы, состоящие из двух катионов меди и молекул азота, адсорбированных как в линейной терминальной, так и в мостиковой двухцентровой форме.

Теоретическая значимость исследований обоснована тем, что:

получена новая информация о структуре и свойствах каталитически активных центров дегидрирования легких парафинов в цинк-, кадмий- и галлийсодержащих цеолитах ZSM-5;

установлена структура неизвестных ранее адсорбционных комплексов азота с парными обменными катионами Cu(I) в Cu-ZSM-5, спектроскопические данные подтверждены модельными квантовохимическими расчетами;

установлена способность одновалентных обменных катионов меди и никеля в ZSM-5 активировать молекулы водорода, а также способность одновалентных обменных катионов никеля активировать молекулы азота;

установлена природа центров фотолюминесценции в галлийсодержащем цеолите ZSM-5;

применительно к тематике диссертации результативно (эффективно, то есть с получением новых результатов) использован комплекс экспериментальных и теоретических методов исследования, включающий ИК спектроскопию адсорбированных молекул, УФ-Вид спектроскопию, рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (РФЭС) *in situ*, ЭПР спектроскопию, спектроскопию фотолюминесценции, молекулярное моделирование с использованием квантово-химических вычислений;

изложены аргументы и приведены факты, объясняющие способность изолированных двух- и трехвалентных обменных катионов металлов

компенсировать отрицательные заряды удаленных друг от друга алюминий-кислородных тетраэдров.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что знание природы каталитически активных центров в высококремнеземных цеолитах может быть использовано для повышения эффективности существующих катализаторов на основе цеолитов и разработки новых каталитических систем; знание адсорбционных свойств катионных центров в цеолитах может быть использовано для создания новых адсорбирующих материалов; знание оптических свойств катионных центров в галлийсодержащем цеолите ZSM-5 может быть использовано для разработки новых фотокаталитических материалов и материалов для различных оптических устройств.

Оценка достоверности результатов исследования выявила, что:

Все результаты получены с использованием современного сертифицированного оборудования – спектрометров ИК, УФ-Вид, ЭПР, РФЭС, фотолюминесценции - и программного обеспечения - GAUSSIAN 03. Исследования проведены на сериях экспериментальных образцов, в которых получены хорошо воспроизводимые результаты. Основные экспериментальные результаты согласуются с результатами теоретического анализа и анализа современной литературы по теме диссертации. Большая часть результатов подтверждена в более поздних публикациях других научных коллективов по теме работы.

Личный вклад соискателя состоит в том, что все включенные в диссертацию данные были получены лично автором или при его непосредственном участии. Постановка задач, выбор метода их решения и анализ полученных результатов проведены автором лично. Подготовка публикаций по выполненной работе осуществлялась лично автором или при его непосредственном участии.

Диссертация охватывает вопросы поставленной научной задачи по исследованию природы и свойств катионных центров в каталитических системах на основе высококремнеземных цеолитов и соответствует критерию внутреннего единства, что подтверждается наличием последовательного плана исследований, основной идейной линии, концептуальности и взаимосвязи выводов, законченностью исследования. Полученные результаты достоверны, а сделанные выводы обоснованы. Опубликованные в печати работы и автореферат достаточно полно отражают основное содержание работы.

Диссертационный совет пришёл к выводу о том, что диссертация представляет собой научно-квалификационную работу, которая соответствует критериям, установленным в п. 9 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, и принял решение присудить Серых Александру Ивановичу ученую степень доктора химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 17 человек, из них 6 докторов наук по специальности 02.00.04 – физическая химия, участвовавших в заседании, из 23 человек, входящих в состав совета, проголосовали за 17, против нет, недействительных бюллетеней нет.

Заместитель председателя

диссертационного совета Д 002.222.02

д.х.н., профессор

Ученый секретарь

диссертационного совета

к.х.н.

19 ноября 2014 года

Подписи д.х.н. профессора Н.Я. Усачева и к.х.н. О.Л. Елисеева заверяю.

Ученый секретарь ИОХ РАН, к.х.н.

Н. Я. Усачев

О. Л. Елисеев



И.К. Коршевец

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 002.222.02 НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ
ИНСТИТУТА ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. Н.Д. ЗЕЛИНСКОГО
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ
УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ ДОКТОРА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 11.11.2014 № 2

О присуждении ученой степени доктора химических наук Серых Александру Ивановичу, гражданину Российской Федерации.

Диссертация «Формирование, природа и физико-химические свойства катионных центров в каталитических системах на основе высококремнеземных цеолитов» по специальности 02.00.04 – физическая химия принята к защите 24.06.2014, протокол № 1 диссертационным советом Д 002.222.02 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, 119991, г. Москва, Ленинский проспект, 47, приказ № 1030-396 от 21.05.2010 г.

Соискатель Серых Александр Иванович, 1958 года рождения, защитил диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук «Формирование Al-Ni-Mo, Al-Co-Mo и Al-Ni-W катализаторов гидрообессеривания, полученных путем адсорбции соответствующих карбониллов на гамма-Al₂O₃» в 1993 году в диссертационном совете, созданном на базе Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН), работает в должности старшего научного сотрудника в Лаборатории катализа переходными металлами и их соединениями (№ 38) ИОХ РАН.

Диссертация выполнена в Лаборатории катализа переходными металлами и их соединениями ИОХ РАН.

Научного консультанта нет.

Официальные оппоненты:

Матышак Валерий Андреевич, гражданин Российской Федерации, доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, отдел кинетики и катализа, лаборатория гетерогенного катализа, ведущий научный сотрудник;

Цыганенко Алексей Алексеевич, гражданин Российской Федерации, доктор физико-математических наук, профессор, Санкт-Петербургский государственный университет, физический факультет, кафедра Общей физики 2, профессор;

Чукин Геннадий Дмитриевич, гражданин Российской Федерации, доктор химических наук, профессор, ООО «Пластнефтехим», ведущий научный сотрудник.

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования Московский государственный университет, химический факультет, г. Москва, в своем положительном заключении, подписанном Ивановой Ириной Игоревной, доктором химических наук, профессором, заведующей лабораторией кинетики и катализа кафедры физической химии; Луниным Валерием Васильевичем доктором химических наук, профессором, академиком, деканом химического факультета; Засурской Ларисой Александровной, кандидатом химических наук, старшим научным сотрудником лаборатории кристаллографии кафедры, ученым секретарем кафедры физической химии химического факультета и утвержденном Федяниным Андреем Анатольевичем, доктором физико-математических наук, проректором Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, начальником Управления научной политики и организации научных исследований, указала, что «в целом по объему, актуальности, научной новизне и обоснованности выводов диссертация

отвечает требованиям ВАК Министерства образования и науки РФ (п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. №842), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора химических наук, а ее автор Серых Александр Иванович, заслуживает присуждения ему ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04. По материалам работы опубликовано 17 статей в международных и ведущих российских журналах. Результаты исследований апробированы на международных научных конгрессах и конференциях. Автореферат диссертации и опубликованные работы полностью отражают содержание и выводы диссертации».

На диссертацию и автореферат поступили отзывы:

1. От профессора, доктора химических наук, заведующего Лабораторией приготовления катализаторов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института нефтехимии и катализа Российской академии наук Кутепова Б. И. В отзыве содержатся следующие замечания: 1) Из текста автореферата непонятны степени обмена катионов натрия, содержащихся в образцах, на двух- и трехвалентные катионы. Если для цеолита ZSM-5 можно предположить, что они близки к 1, то для цеолита Y такие величины невозможны без промежуточной обработки. 2) Вряд ли имело смысл выбирать в качестве одного из промоторов катионы кадмия. Цеолиты, промотированные этими катионами не проявляют уникальных каталитических свойств, в то же время соединения кадмия относятся к высокотоксичным соединениям. 3) В автореферате встречаются на наш взгляд, неудачные словосочетания. Например: пробные и гостевые молекулы. В цели работы на стр.2 катионы цинка, кадмия, меди и никеля названы многовалентными, а на стр. 6 мультивалентными. Как правило, многовалентными называют катионы с валентностью три и более.

2. От доктора химических наук, заведующего Лабораторией кислотно-основного катализа Федерального государственного бюджетного учреждения

науки Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук. В отзыве содержатся следующие замечания: 1) Введение многозарядных катионов в ионообменные позиции цеолитов структуры ZSM может приводить к деформации каркаса. Потому возникает вопрос. Проводилась ли процедура путем обратного ионного обмена на протоны? Восстановление исходных ОН групп может доказать отсутствие необратимой деформации каркаса. 2) На рисунке 15 приведены спектры адсорбированного азота в диапазоне $2800-2400\text{ см}^{-1}$. Что это за полосы? В автореферате отсутствует обсуждение этого вопроса. 3) На рисунке 3 приведены УФ-Вид спектры цеолита ZnNaY и обсуждается полоса около 40000 см^{-1} . В то же время видно еще более высокое поглощение в области 32000 см^{-1} . Какова природа этого поглощения? 4) Проверялся ли эффект «deer bed» для данных, полученных методикой диффузного отражения, ранее обнаруженный методом ЯМР для дегидратации цеолитов? Для этого эффекта (дегидратация цеолита из слоя 1 см и более) характерно разрушение цеолита типа Y, что приводит к удалению структурных ОН групп в очень мягких условиях, аналогичных данным приведенным на рис. 1.

3. От доктора физико-математических наук, заведующего Лабораторией сорбционных процессов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физической химии и электрохимии имени им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук Фомкина А. А. В отзыве содержатся следующие замечания: 1) На рисунке 15 автореферата указаны полосы поглощения при $2256, 2540, 2650$ и 2782 см^{-1} , однако их происхождение не обсуждается.

4. От доктора химических наук, профессора кафедры Технологии неорганических веществ, Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева Алехиной М.Б. В отзыве содержатся следующие замечания. 1) Нечеткая формулировка п. 1 Выводов. В работе речь идет об обнаружении двух типов

обменных катионов в цинк-, кадмий- и галлийсодержащих ZSM-5. 2) Из автореферата неясно, каково происхождение исходных образцов цеолитов. Это лабораторные образцы или промышленные гранулированные? Есть ли отличия в формировании катионных центров в промышленных гранулированных цеолитах и в порошкообразных лабораторных образцах?

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается: близостью тематик научных работ и высоким рейтингом организаций в области изучения формирования активных центров различных каталитических систем.

В дискуссии приняли участие д.х.н., проф. М.В. Цодиков (ИНХС РАН, в.н.с.), д.х.н., проф. Б.Н. Шелимов ИОХ РАН, лаб. №33, в.н.с.), д.х.н. В.И. Богдан (ИОХ РАН, лаб. №15, в.н.с.), д.х.н., проф. Н.Я. Усачев (ИОХ РАН, зав.лаб. №20), д.х.н., проф. Н.Д. Чувылкин (ИОХ РАН, лаб. №44, в.н.с.)

Соискатель имеет 45 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации 24 работы, опубликованных в рецензируемых научных изданиях 17 работ, наиболее значимыми из которых являются:

1. V.B. Kazansky, V.Yu. Borovkov, A.I. Serykh, R.A. van Santen, P.J. Strobbehaar. On the role of zinc oxide nanometric clusters in preparation of ZnNaY zeolite by ion exchange // *Phys. Chem. Chem. Phys.* -1999. -V. 1, -P. 2881-2886.

2. А.И. Серых, Н.А. Соколова, В.Ю. Боровков, В.Б. Казанский. Изучение состояния никеля в ионообменном цеолите NiNaY методом ИК спектроскопии с использованием низкотемпературной адсорбции молекулярного водорода // *Кинетика и Катализ.* -2000. -Т. 41, -С. 688-695.

3. V.B. Kazansky, V.Yu. Borovkov, A.I. Serikh, R.A. Van Santen, B.G. Anderson. Nature of the sites of dissociative adsorption of dihydrogen and light paraffins in ZnHZSM-5 zeolite prepared by incipient wetness impregnation // *Catal. Lett.* - 2000. - V. 66. -P. 39-47.

4. V.B. Kazansky, A.I. Serykh, B.G. Anderson, R.A. van Santen. The sites of molecular and dissociative hydrogen adsorption in high-silica zeolites modified with

zinc ions. III DRIFT study of H₂ adsorption by the zeolites with different zinc content and Si/Al ratios in the framework // *Catal. Lett.* - 2003. –V. 88. -P 211-217.

5. V. Kazansky, A. Serykh. A new charge alternating model of localization of bivalent cations in high silica zeolites with distantly placed aluminum atoms in the framework // *Microporous Mesoporous Mater.* -2004. – V. 70. - P 151-154.

6. V.B. Kazansky, A.I. Serykh, E.A. Pidko. DRIFT study of molecular and dissociative adsorption of light paraffins by HZSM-5 zeolite modified with zinc ions: methane adsorption // *J. Catal.* - 2004. V. 225. - P. 369-373.

7. V.B. Kazansky, A.I. Serykh. Unusual localization of zinc cations in MFI zeolites modified by different ways of preparation // *Phys. Chem. Chem. Phys.* - 2004. – V. 6. - C 3760-3764.

8. A.I. Serykh, V.B. Kazansky. Unusually strong adsorption of molecular hydrogen on Cu⁺ sites in copper-modified ZSM-5 // *Phys. Chem. Chem. Phys.* - 2004. – V. 6. – P. 5250-5255.

9. A.I. Serykh. Nature of cadmium cationic sites in cadmium-modified ZSM-5 zeolite according to the DRIFT studies of molecular hydrogen adsorption // *Microporous Mesoporous Mater.* -2005. - V. 80. – P. 321 - 326.

10. A.I. Serykh, M.D. Amiridis. DRIFTS evidence for the formation of binuclear Cu(I)-dinitrogen complexes upon adsorption of N₂ on CuZSM-5 // *Microporous Mesoporous Mater.* -2006. -V. 94. –P. 320-324.

11. A.I. Serykh, M.D. Amiridis. Formation and thermal stability of Ni⁺ cationic sites in Ni-ZSM-5 // *J. Phys. Chem. C.* -2007. –V. 111. –P. 17020-17024.

12. A.I. Serykh, M.D. Amiridis. In situ X-ray photoelectron spectroscopy study of gallium-modified MFI zeolite // *Surf. Sci.* -2009. –V. 603. -P. 2037-2041.

13. A.I. Serykh, M.D. Amiridis. In-situ X-ray photoelectron spectroscopy study of supported gallium oxide // *Surf. Sci.* -2010. –V. 604. –P. 1002-1005.

14. A.I. Serykh, S.P. Kolesnikov. On the nature of gallium species in gallium-modified mordenite and MFI zeolites. A comparative DRIFT study of carbon monoxide adsorption and hydrogen dissociation // *Phys. Chem. Chem. Phys.* -2011. –V. 13. –P. 6892-6900.

15. A.I. Serykh. On the formation of surface gallium hydride species in supported gallium catalysts // Appl. Surf. Sci. -2012. –V. -P. 252– 255.

16. A.I. Serykh. On photoluminescence properties of gallium-exchanged ZSM-5 zeolite // Chem. Phys. Lett. -2012. –V. 554. –P. 159–162.

Официальные оппоненты, д.х.н. профессор Матышак В.А., д.ф.-м.н. профессор Цыганенко А.А., д.х.н. профессор Чукин Г.Д. являются широко известными ведущими специалистами РФ в области исследования гетерогенных катализаторов и цеолитов. Указанные оппоненты не имеют совместных проектов и совместных публикаций с соискателем.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

предложена оригинальная идея о природе активных центров каталитической реакции дегидрирования легких парафинов в высококремнеземных цеолитах ZSM-5, содержащих обменные катионы двух- и трехвалентных металлов (цинка, кадмия и галлия). Доказано, что эти катионы компенсируют отрицательные заряды удаленных друг от друга в каркасе цеолита алюминий-кислородных тетраэдров;

доказана способность обменных двухвалентных катионов цинка и кадмия в ZSM-5, компенсирующих отрицательные заряды пространственно удаленных алюминий-кислородных тетраэдров каркаса цеолита, активировать и диссоциативно адсорбировать водород и углеводороды;

доказано образование трехвалентных обменных катионов галлия в Ga-ZSM-5 в результате диспропорционирования одновалентных катионов галлия;

обнаружена интенсивная фотолюминесценция цеолита ZSM-5, содержащего обменные одновалентные катионы галлия;

обнаружена хемосорбция водорода при комнатной температуре на обменных одновалентных катионах меди в ZSM-5;

обнаружено сильное понижение частоты колебаний молекул водорода и азота, адсорбированных на низковалентных катионах переходных металлов - одновалентных обменных катионах меди и никеля в ZSM-5;

доказано, что при адсорбции азота на цеолите Cu-ZSM-5, содержащем обменные одновалентные катионы меди, образуются адсорбционные комплексы, состоящие из двух катионов меди и молекул азота, адсорбированных как в линейной терминальной, так и в мостиковой двухцентровой форме.

Теоретическая значимость исследований обоснована тем, что:

получена новая информация о структуре и свойствах каталитически активных центров дегидрирования легких парафинов в цинк-, кадмий- и галлийсодержащих цеолитах ZSM-5;

установлена структура неизвестных ранее адсорбционных комплексов азота с парными обменными катионами Cu(I) в Cu-ZSM-5, спектроскопические данные подтверждены модельными квантовохимическими расчетами;

установлена способность одновалентных обменных катионов меди и никеля в ZSM-5 активировать молекулы водорода, а также способность одновалентных обменных катионов никеля активировать молекулы азота;

установлена природа центров фотолюминесценции в галлийсодержащем цеолите ZSM-5;

применительно к тематике диссертации результативно (эффективно, то есть с получением новых результатов) использован комплекс экспериментальных и теоретических методов исследования, включающий ИК спектроскопию адсорбированных молекул, УФ-Вид спектроскопию, рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (РФЭС) *in situ*, ЭПР спектроскопию, спектроскопию фотолюминесценции, молекулярное моделирование с использованием квантово-химических вычислений;

изложены аргументы и приведены факты, объясняющие способность изолированных двух- и трехвалентных обменных катионов металлов компенсировать отрицательные заряды удаленных друг от друга алюминий-кислородных тетраэдров.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что знание природы каталитически активных центров в высококремнеземных цеолитах может быть использовано для повышения эффективности существующих катализаторов на основе цеолитов и разработки новых каталитических систем; знание адсорбционных свойств катионных центров в цеолитах может быть использовано для создания новых адсорбирующих материалов; знание оптических свойств катионных центров в галлийсодержащем цеолите ZSM-5 может быть использовано для разработки новых фотокаталитических материалов и материалов для различных оптических устройств.

Оценка достоверности результатов исследования выявила, что:

Все результаты получены с использованием современного сертифицированного оборудования – спектрометров ИК, УФ-Вид, ЭПР, РФЭС, фотолюминесценции - и программного обеспечения - GAUSSIAN 03. Исследования проведены на сериях экспериментальных образцов, в которых получены хорошо воспроизводимые результаты. Основные экспериментальные результаты согласуются с результатами теоретического анализа и анализа современной литературы по теме диссертации. Большая часть результатов подтверждена в более поздних публикациях других научных коллективов по теме работы.

Личный вклад соискателя состоит в том, что все включенные в диссертацию данные были получены лично автором или при его непосредственном участии. Постановка задач, выбор метода их решения и анализ полученных результатов проведены автором лично. Подготовка публикаций по выполненной работе осуществлялась лично автором или при его непосредственном участии.

Диссертация охватывает вопросы поставленной научной задачи по исследованию природы и свойств катионных центров в каталитических системах на основе высококремнеземных цеолитов и соответствует критерию внутреннего единства, что подтверждается наличием последовательного плана

исследований, основной идейной линии, концептуальности и взаимосвязи выводов, законченностью исследования. Полученные результаты достоверны, а сделанные выводы обоснованы. Опубликованные в печати работы и автореферат достаточно полно отражают основное содержание работы.

Диссертационный совет пришёл к выводу о том, что диссертация представляет собой научно-квалификационную работу, которая соответствует критериям, установленным в п. 9 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, и принял решение присудить Серых Александру Ивановичу ученую степень доктора химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 17 человек, из них 6 докторов наук по специальности 02.00.04 – физическая химия, участвовавших в заседании, из 23 человек, входящих в состав совета, проголосовали за 17, против нет, недействительных бюллетеней нет.

Заместитель председателя
диссертационного совета Д 002.222.02
д.х.н., профессор

Н. Я. Усачев

Ученый секретарь
диссертационного совета
к.х.н.

О. Л. Елисеев

12 ноября 2014 года

Подписи д.х.н. профессора Н.Я. Усачева и к.х.н. О.Л. Елисеева заверяю.
Ученый секретарь ИОХ РАН
к.х.н.



И.К. Коршевец