

Отзыв

на автореферат диссертационной работы Лашинской Зои Николаевны «Исследование механизмов превращения C_2 - C_4 алкенов на цеолитах, модифицированных Zn, Cu, Ag, методами ЯМР и ИК-спектроскопии», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия

Лёгкие алкены C_2 - C_4 являются крупнотоннажными побочными продуктами нефтепереработки, что ставит проблему поиска путей их промышленного использования. Перспективной стратегией представляется дальнейшая олигомеризация или ароматизация, позволяющая получать из них компоненты моторных топлив, антидетонационные добавки, а также сырьё для производства полимеров и иных крупнотоннажных химических продуктов. Одними из наиболее перспективных катализаторов олигомеризации и ароматизации алкенов являются цеолиты, в том числе, модифицированные. В то же время, несмотря на интенсивные исследования, современные представления о молекулярных механизмах их каталитического действия далеки от полного понимания. В связи с этим актуальность диссертационной работы З. Н. Лашинской, посвящённой установлению механизмов превращения алкенов C_2 - C_4 на цеолитах BEA и ZSM-5, сомнений не вызывает.

Работа имеет выраженную фундаментальную направленность. Так, впервые было систематически изучено влияние природы металла, использованного в качестве модификатора (Zn, Cu, Ag) на превращения лёгких алкенов на модифицированных цеолитах. Экспериментально подтверждено образование аллильных интермедиатов в ходе олигомеризации пропилена на модифицированных цеолитах. Предложен механизм ароматизации пропилена на цеолите ZSM-5, содержащем центры Ag^+ , обнаружена реакция селективной димеризации этилена в бутен-2 на Zn-модифицированном ZSM-5 и раскрыт её механизм. Полученные результаты представляют интерес как с точки зрения достижения фундаментального понимания механизма процессов трансформации лёгких алкенов на поверхности цеолитов, так и для разработки катализаторов на основе модифицированных цеолитов для практических применений.

В работе квалифицированно и результативно применены современные селективные спектроскопические методы – ЯМР и ИК-спектроскопия, при интерпретации данных задействованы квантовохимические расчёты (метод теории функционала плотности). Результаты прошли хорошую апробацию: опубликовано пять статей в международных профильных журналах, в том числе две – в издании №1 по катализу ACS Catalysis. Достоверность и интерпретация представленных данных сомнений не вызывают.

В качестве замечаний можно отметить:

- указание на «высокий класс точности» использованных приборов на стр. 5 неправомерно: в действительности использовались исследовательские приборы зарубежного производства, точность которых в РФ не классифицируется;
- 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», «найден», «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;

- 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 приведённом 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.

Высказанные замечания носят технический характер и не затрагивают основных результатов и выводов работы, выполненной на высоком научном уровне. Автореферат и диссертационная работа Лашинской Зои Николаевны отвечают требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, и критериям, изложенным в п.п. 9–14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 в действующей редакции, а их автор З. Н. Лашинская заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. – Физическая химия.

Брыляков Константин Петрович, доктор химических наук, профессор РАН, зав. лабораторией селективного окислительного катализа Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН).

Адрес: 119991, Москва, Ленинский проспект, д. 47

Телефон: +7

Электроннь

« 29 » июля 2024 г.

Доктор химических наук,
Профессор РАН

Брыляков К. П.

Третьяков Е. В.