

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Лашинской Зои Николаевны
**«ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ ПРЕВРАЩЕНИЯ C₂–C₄ АЛКЕНОВ
НА ЦЕОЛИТАХ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ Zn, Cu,
Ag, МЕТОДАМИ ЯМР И ИК-СПЕКТРОСКОПИИ»,**
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по
специальности 1.4.4. Физическая химия

Превращения углеводородов на гетерогенных катализаторах представляют интерес как востребованные процессы для переработки нефти и газа. В частности, процессы олигомеризации и ароматизации легких алканов и алкенов можно использовать для получения высокомолекулярных алкенов, бензола, толуола, ксилолов и других ценных продуктов химической промышленности. Одними из перспективных катализаторов переработки легких углеводородов выступают цеолиты, модифицированные различными добавками катионной или оксидной природы. Например, металлсодержащие цеолиты обеспечивают более высокую конверсию и селективность в процессах олигомеризации и ароматизации по сравнению с их протонными формами. Однако, механизм превращения легких углеводородов на цеолитных катализаторах все еще недостаточно исследован, в частности не до конца установлена роль бренстедовских (БКЦ) и льюисовских (ЛКЦ) кислотных центров и механизм их действия. Эти знания необходимы для разработки новых типов цеолитных катализаторов и их внедрения в химическую промышленность. В связи с этим диссертационная работа Лашинской Зои Николаевны является **актуальной** и представляет высокую фундаментальную ценность. **Целью** работы выступало установление механизмов превращения легких алкенов на цеолитах BEA и ZSM-5, модифицированных Zn, Cu, Ag. Основными **методами** исследования являлись методы спектроскопии ЯМР в твердом теле с вращением образца под магическим углом (ЯМР ВМУ) и ИК-спектроскопия. В некоторых случаях также использовались методы квантово-химических расчетов для выявления наиболее вероятных путей протекания реакции. Необходимо отметить, что комбинация используемых методов является достаточно мощным, чувствительным и

эффективным инструментом для исследования процессов, протекающих на поверхности и в порах твердых катализаторов *in situ*.

Цель работы, поставленные задачи и методы исследования, а также результаты научно-квалификационной работы Лашинской З.Н. соответствуют п. 1. «Экспериментально-теоретическое определение энергетических и структурно-динамических параметров строения молекул и молекулярных соединений, а также их спектральных характеристик»; п. 7. «Макрокинетика, механизмы сложных химических процессов, физико-химическая гидродинамика, растворение и кристаллизация»; и частично п. 11. «Получение методами квантовой химии и компьютерного моделирования данных об электронной структуре, поверхностях потенциальной и свободной энергии, реакционной способности и динамике превращений химических соединений, находящихся в различном окружении, в том числе в кластерах, клатратах, твердых и жидкокристаллических матрицах, в полостях конденсированных сред и белковом окружении» паспорта специальности 1.4.4. Физическая химия.

Научная новизна диссертационной работы Лашинской З.Н. заключается в установлении ключевых интермедиатов превращения легких алкенов на металлсодержащих цеолитных катализаторах и выявлении роли активных центров катализатора в процессах олигомеризации, ароматизации и окисления. В частности, впервые изучено влияние природы Zn- и Cu-центров на превращения C₃–C₄ алкенов на соответствующих модифицированных цеолитах ZSM-5 и BEA. Соискателем обнаружено образование аллильных интермедиатов в ходе олигомеризации пропилена на Cu- и Ag-модифицированных цеолитах ZSM-5 и при олигомеризации бутенов на Zn-модифицированных цеолитах ZSM-5 и BEA. Показано, что центры [Cu₃O₃]²⁺ в Cu-модифицированных цеолитах ZSM-5 могут осуществлять окисление пропилена в акролеин. Впервые предложены механизмы ароматизации пропилена и димеризации этилена на Zn- и Ag-содержащих цеолитах ZSM-5.

Теоретическая и практическая значимость диссертации заключается в установлении фундаментальных закономерностей протекания химических процессов на твердых цеолитных катализаторах, выявлении побочных процессов, что может быть использовано для дизайна новых каталитических систем для олигомеризации и ароматизации легких алкенов в промышленности.

Структура и содержание работы. Диссертационная работа изложена в классическом стиле на 138 страницах, содержит 53 рисунка, 12 таблиц и состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка литературы, включающего 212 наименований (большинство из которых – престижные зарубежные современные журналы) и приложения.

Во **введении** к диссертационной работе Зои Николаевны сформулирована актуальность темы исследования, его научная новизна, теоретическая и практическая значимость, методология и методы исследования, поставлена цель и определены задачи работы. В данном разделе также изложены положения, выносимые на защиту, степень достоверности результатов исследований и апробация работы, данные о публикациях.

Литературный обзор диссертации Лащинской З.Н. состоит из 7 частей, посвященных каталитическим свойствам металлсодержащих цеолитов, подходам к пост-синтетическому модифицированию цеолитов металлсодержащими центрами. Далее в литературном обзоре даны существующие представления о механизмах олигомеризации и ароматизации алкенов с участием БКЦ цеолитов. В обзоре также обсуждаются данные о механизмах превращения алкенов с участием металлсодержащих центров в цеолитах и представлены теоретические и экспериментальные особенности методов ЯМР ВМУ и ИКС. Литературный обзор заканчивается заключением о существующих проблемах в исследованиях превращений алкенов на металлсодержащих цеолитных катализаторах и формулированием мотивации к выполнению диссертационной работы.

Вторая глава диссертации Лащинской З.Н. представляет собой экспериментальную часть и содержит методики синтеза и данные характеристики цеолитов, подробное описание экспериментальных условий, параметров записи спектров, методики приготовления образцов, описаны используемые методы квантово-химических расчетов, а также представлены методики проведения экспериментов методами газовой хроматографии/масс-спектрометрии (ГХ/МС) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Третья глава диссертации содержит три раздела, посвященных исследованию механизмов превращений пропилена на образцах цеолита ZSM-5,

селективно модифицированных различными активными центрами. *Первый раздел* третьей главы диссертационной работы Зои Николаевны посвящен исследованию механизма превращения пропилена на немодифицированном цеолите H-ZSM-5. Установлено, что уже при 296 К протекает интенсивная олигомеризация пропилена, которой предшествует образование π -комплекса пропилена с БКЦ. В ходе дальнейших превращений наблюдается сопряженная полимеризация; соискателем обнаружены ключевые интермедиаты – алкил-замещенные циклопентенильные катионы, которые в итоге превращаются в ароматические углеводороды и C_1 – C_4 алканы. *Второй раздел* третьей главы диссертационной работы посвящен исследованию превращения пропилена на медьсодержащих цеолитах ZSM-5. Соискателем установлен механизм данного процесса, который заключается в ароматизации и окислении, ключевыми интермедиатами в котором являются аллилмедные частицы. Установлено, что образование аллильных интермедиатов и олигомеризация пропилена по аллильному пути могут осуществляться как центрами Cu^{2+} , так и $[Cu_3(\mu-O)_3]^{2+}$ кластерами. Показано, что последние могут осуществлять окисление аллильных интермедиатов до акролеина и далее, при повышении температуры, до оксидов углерода. *Третий раздел* третьей главы диссертационной работы посвящен исследованию ароматизации пропилена на серебросодержащем цеолите ZSM-5. Показано, что пропилен образует π -комплекс с центрами Ag^+ , который далее при нагревании выше 623 К превращается в олигомеры и ароматические углеводороды через промежуточное образование аллильных частиц. Обнаружено, что водород, выделяющийся в ходе дегидрирования и ароматизации пропилена, может приводить к восстановлению катионов серебра.

Четвертая глава диссертации посвящена исследованию превращений легких алкенов на образцах цеолитов ZSM-5 и BEA, модифицированных Zn-центрами. *Первый раздел* четвертой главы диссертационной работы Лашинской З.Н. посвящен исследованию процессов превращения бутена-1 на цинксодержащих цеолитах H-BEA. Установлено, что при 296 К на цеолите $Zn^{2+}/H-BEA$ происходит изомеризация бутена-1 в бутен-2, который образует π -комплекс с центрами Zn^{2+} . Показано образование карбанионных аллильных и полиеновых интермедиатов из бутена на цинковых центрах. Конечными продуктами превращения бутена-1 являются ароматические углеводороды,

легкие алканы и метилцинк. В свою очередь на цеолите ZnO/H-BEA реализуются два параллельных пути превращения бутена-1: сопряженная полимеризация на БКЦ и ароматизация. *Второй раздел* четвертой главы диссертационной работы посвящен исследованию превращения изобутена на цинксодержащих цеолитах ZSM-5 и H-BEA – для обоих катализаторов обнаружены делокализованные карбанионные частицы которые далее превращаются в ароматические углеводороды. Установлено, что отличительной особенностью реакции изобутена на цеолите $Zn^{2+}/ZSM-5$ является образование прочного π -комплекса алкена с центрами Zn^{2+} , который далее олигомеризуется при температурах выше 523 К. *Третий раздел* четвертой главы диссертационной работы посвящен исследованию интермедиатов и продуктов превращения этилена на цеолите $Zn^{2+}/ZSM-5$. Показано, что этилен образует π -комплекс с центрами Zn^{2+} а при 373–473 К происходит димеризация этилена в бутен-2, стабилизированный на Zn-центрах. Соискателем предложено два альтернативных пути образования бут-3-ен-1-илцинка – с участием винилцинковых частиц и через образование мостикового C_4 -интермедиата. С помощью квантово-химических расчетов показано, что последний путь является более энергетически выгодным.

Таким образом, совокупность полученных диссертантом данных представляется ценным вкладом в понимание механизмов функционирования твердых металлсодержащих цеолитных катализаторов и может служить основой для разработки новых каталитических систем и промышленных процессов. **Выводы** диссертации Лашинской Зои Николаевны основываются на полученных результатах, **достоверность которых не вызывает сомнений.**

Диссертация производит общее положительное впечатление: текст диссертации содержит большой объем данных, хорошо структурирован и логично представлен, практически не содержит опечаток, литературный обзор и обсуждение экспериментальных результатов подчеркивают достижения соискателя в данной области, новизну и значимость проведенных исследований.

В качестве **замечаний и вопросов** к диссертационной работе можно отметить следующее:

- 1) Из экспериментальной части не совсем ясно, соответствует ли давление реагентов (этилен, пропилен, изобутен) в образцах для ЯМР и ИКС экспериментов? Можно ли оценить его исходя из известных количеств

катализатора, реагента и объемов ампулы/ячейки? Как соотносятся условия проведения экспериментов с реальными каталитическими условиями?

2) В некоторых случаях для анализа продуктов использовался метод ГХ/МС. Проводилось ли исследование образца катализатора после десорбции на возможное содержание остаточных продуктов?

3) Диссертантом показано, что медные оксо-кластеры могут окислять аллильные частицы на медьсодержащих цеолитах H-ZSM-5, а в ходе превращения пропилена на Ag/H-ZSM-5 происходит восстановление катионов серебра. В связи с этим не совсем ясно, как происходит регенерация катализаторов в реальных каталитических условиях и насколько обнаруженные процессы неблагоприятны для практического применения данных систем.

4) В дополнение к предыдущему вопросу – можно ли на основании совокупности полученных соискателем данных предложить некоторые рекомендации для разработки и/или условий функционирования/регенерации промышленно значимых каталитических систем?

Указанные замечания **не снижают** качества и высокой научной значимости диссертационной работы Лацинской Зои Николаевны, во многом носят дискуссионный и частный характер.

Публикации. Результаты диссертации представлены в 5 статьях в международных журналах, входящих в перечень рекомендованных ВАК РФ для публикации результатов диссертационных исследований и индексируемых в международных системах научного цитирования Web of Science/Scopus.

Таким образом, диссертационная работа Лацинской Зои Николаевны на тему «Исследование механизмов превращения C_2-C_4 алкенов на цеолитах, модифицированных Zn, Cu, Ag, методами ЯМР и ИК-спектроскопии» представлена в виде завершенной научно-квалификационной работы, изложена доступным языком и снабжена понятными схемами, рисунками и таблицами. В работе решается задача выявления фундаментальных закономерностей функционирования гетерогенных каталитических систем, что, безусловно, является ценным вкладом в современную физическую химию и катализ. **Выводы** к работе соответствуют поставленной цели и решаемым задачам, подкреплены детальным описанием и анализом данных спектроскопических

экспериментов и квантово-химических расчетов. Автореферат диссертации достаточно полно отражает содержание исследования. По новизне, научной и практической значимости, объему и полученным результатам представленная диссертационная работа **соответствует** требованиям пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ №842 от 24.09.2013г., в действующей редакции, а ее автор, Лашинская Зоя Николаевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент

Кандидат химических наук (02.00.04 – Физическая химия),

Старший научный сотрудник,

Заведующий лабораторией органической электроники

Федерального государственного бюджетного учреждения науки

Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова

Сибирского отделения Российской академии наук

630090 г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, 9

Тел. +

e-mail:

Казанцев Максим Сергеевич

14.08.2024

Подпись Казанцева М.С. заверяю

Ученый секретарь НИОХ СО РАН, к.х.

Бредихин Р.А.

августа 2024 г.