

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию Лащинской Зои Николаевны

«Исследование механизмов превращения C_2 – C_4 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

Диссертационная работа Лащинской Зои Николаевны посвящена изучению механизмов реакций с участием легких алкенов на цеолитных катализаторах. Известно, что цеолиты, модифицированные металлсодержащими центрами, являются перспективными материалами для каталитического превращения легких алкенов в такие ценные химические продукты, как более высокомолекулярные алкены и ароматические соединения. Однако имеющиеся сведения о механизмах превращения легких алкенов на металл-модифицированных цеолитах и о роли металлсодержащих центров, а также бренстедовских кислотных центров немногочисленны и фрагментарны. Для определения подходов к рациональному дизайну катализаторов для эффективной конверсии углеводородного сырья в ценные химические продукты необходимы целостные фундаментальные исследования, направленные на установление природы интермедиатов, образующихся из алкенов, а также свойств различных металлсодержащих центров и бренстедовских кислотных центров, присутствующих в цеолитных катализаторах, применительно к активации и превращению легких алкенов. Таким образом данная диссертационная работа, целью которой является установление механизмов превращения C_2 – C_4 алкенов на Zn-, Cu- и Ag-модифицированных цеолитах BEA и ZSM-5, представляется чрезвычайно **актуальной и интересной** как с научной, так и с практической точки зрения.

Диссертация изложена на 138 страницах, включает введение, 4 главы, снабженные заключениями, выводы и список цитируемой литературы (212 источников). Во **введении** приводится актуальность выбранной темы, цель и задачи работы, научная новизна и значимость полученных результатов; описаны положения, выносимые на защиту и личный вклад автора.

Первая глава представляет собой литературный обзор по теме диссертации. Приведены имеющиеся данные каталитических исследований реакций алкенов на металл-модифицированных цеолитах, а также методы и подходы к модифицированию цеолитов металлсодержащими центрами. Подробно описаны предлагаемые в литературе механизмы превращения алкенов с участием бренстедовских кислотных центров и металлсодержащих центров в цеолитах. Причем особое внимание уделяется спектроскопическим (ЯМР, ИКС)

доказательствам образования тех или иных интермедиатов из алкенов. Также кратко описаны основы применяемых в работе экспериментальных методов спектроскопии ЯМР высокого разрешения в твердом теле и ИК-Фурье спектроскопии. Литературный обзор завершается заключением, в котором сформулирована мотивация к проведению диссертационного исследования.

Вторая глава содержит сведения об использованных образцах Zn-, Cu- и Ag-модифицированных цеолитов, включая методики синтеза и основные характеристики (содержание металла, концентрация остаточных групп OH и др.). Детально описана методика приготовления образцов для проведения исследований методами спектроскопии ЯМР и ИКС и параметры записи спектров. Также приводятся используемые модели и методы квантово-химических расчетов.

Последующие главы посвящены полученным результатам и их обсуждению. В **третьей главе** представлены результаты исследования механизмов превращения пропилена на Cu- и Ag-содержащих цеолитах. Показано, что введение в цеолит H-ZSM-5 центров Cu^{2+} , $[\text{Cu}_3\text{O}_3]^{2+}$ и Ag^+ приводит к изменению путей превращения пропилена. С применением методов ЯМР ВМУ и ИКС автором идентифицированы основные поверхностные интермедиаты и продукты, образующиеся из пропилена. В работе детально обсуждена роль различных металлсодержащих центров, а также предложены механизмы ароматизации и окисления пропилена на Cu- и Ag-модифицированных цеолитах ZSM-5.

Четвертая глава посвящена механизмам превращения алкенов на цинксодержащих цеолитах ZSM-5 и BEA. Стоит отметить, что автором проведено сравнение свойств цеолитов, модифицированных только центрами Zn^{2+} , либо центрами ZnO, применительно к ароматизации бутена-1 и изобутена. Важным результатом является выявление селективной димеризации этилена в бутен-2 на цеолите $\text{Zn}^{2+}/\text{ZSM-5}$, механизм которой был установлен на основании данных ЯМР МВУ, ИКС и квантово-химических расчетов.

Таким образом, автором был получен и проанализирован большой массив экспериментальных данных. Важной методологической особенностью является использование образцов цеолитов, преимущественно модифицированных одним типом металлсодержащих центров, что позволяет делать выводы о роли того или иного центра в превращении легких алкенов. Также сильной стороной работы выступает совместное применение мощных экспериментальных методов ЯМР ВМУ и ИКС для идентификации поверхностных интермедиатов каталитических превращений, а также дополнительное применение квантово-химических расчетов в некоторых случаях.

По диссертационной работе имеются следующие замечания и вопросы.

1. Автор исследовала превращения активных центров Ag^+ в изучаемых процессах методом РФЭС – а именно, восстановление ионов серебра в атомы Ag^0 . Это важная информация, которая дает возможность определить природу активных центров данных процессов. Однако восстановление ионов характерно также и для меди, причем возможно образование двух восстановленных состояний – Cu^+ и Cu^0 . Было бы логично изучить данным методом Cu-содержащие образцы цеолитов.
2. Интересную информацию об электронном состоянии нанесенных металлов дает метод ИК-спектроскопии адсорбированного СО. Поскольку автор активно использует метод FTIR – посмотреть на адсорбцию СО на Ag- и Cu-содержащих образцах было бы нетрудно. Рекомендую это сделать в дальнейших исследованиях.
3. При изучении механизмов гетерогенно-каталитических реакций спектральными методами всегда остается проблема экстраполяции спектральных результатов (в частности, форм адсорбции молекул), полученных при комнатной или даже азотной температурах, на реальные условия процесса. Как исследователи объясняют данное допущение?
4. Органические реакции на гетерогенных катализаторах в отсутствие окислителя обычно сопровождаются интенсивным зауглероживанием поверхности, особенно в случае образцов с высокой удельной поверхностью. Есть ли подобные трудности в данных исследованиях и если есть – как с ними бороться?
5. Отметил некоторые неудачные фразы и синтаксические ошибки, но такие проблемы встречаются практически в каждой работе.

Стоит отметить, что указанные замечания не снижают значимости полученных результатов и не умаляют достоинств диссертации.

В целом диссертационная работа Лашинской Зои Николаевны производит благоприятное впечатление. Диссертация хорошо написана и структурирована, выводы по работе соответствуют поставленным целям. Автореферат диссертации верно отражает основные положения и выводы. Результаты, представленные в диссертационной работе, вносят вклад в понимание фундаментальных аспектов каталитического действия металлосодержащих цеолитов, а также способствуют проведению дальнейших прикладных исследований по разработке эффективных катализаторов олигомеризации и ароматизации легких алкенов. Полученные результаты прошли апробацию в виде публикации в пяти статьях в высокорейтинговых международных изданиях.

Таким образом, диссертационная работа Лащинской Зои Николаевны «Исследование механизмов превращения C_2-C_4 алкенов на цеолитах, модифицированных Zn, Cu, Ag, методами ЯМР и ИК-спектроскопии» полностью соответствует п.п. 9–14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ №842 от 24.09.2013 (в актуальной редакции). Считаю, что Лащинская Зоя Николаевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент

Доктор химических наук (02.00.04 – Физическая химия)

Профессор Исследовательской школы химических и биомедицинских технологий

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

634050, г. Томск, проспект Ленина, д. 30

Тел.

email

Пестряков Алексей Николаевич

02.10.2024

Подпись Пестрякова Алексея Николаевича заверяю, и.о. Ученого секретаря Ученого Совета федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

02 октября

В.Д.Новикова