

«Утверждаю»
Проректор Федерального государственного
бюджетного образовательного учреждения высшего
образования «Московский государственный

_____ А.А. Федянин

«10» октября 2024 г.

Отзыв

ведущей организации ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени
М.В. Ломоносова» на диссертационную работу Лашинской Зои Николаевны
«Исследование механизмов превращения C_2 - C_4 алкенов на цеолитах, модифицированных
 Zn , Cu , Ag , методами ЯМР и ИК-спектроскопии» по специальности
1.4.4 Физическая химия

Легкие алкены C_2 - C_4 , получаемые в процессах крекинга нефтяных фракций, дегидрирования алканов или выделяемые как побочные продукты ряда нефтехимических процессов, являются важным и достаточно дешевым сырьем для синтеза более ценных химических соединений. Ароматизация и олигомеризация – известные пути переработки легких алкенов, ведущие к получению продуктов, в дальнейшем широко применяющихся при производстве пластиков, полимерных материалов, компонентов моторных топлив и др.

Оба этих процесса являются каталитическими и требуют использования активных и селективных катализаторов. Наиболее эффективными в этих реакциях показали себя цеолитные катализаторы. Разнообразие пористых структур, обеспечивающих нужные молекулярно-ситовые свойства, а также наличие кислотных центров, количество и силу которых можно регулировать при синтезе или постсинтетических обработках, выделяют цеолиты как наиболее перспективные каталитические материалы для этих процессов. Модифицировать цеолиты можно дополнительным введением в структуру металлов или их оксидов, что повышает вариативность каталитических свойств конечных материалов. Таким образом, цеолитные катализаторы могут содержать различные активные центры, на которых конверсия углеводородов, в частности, легких алкенов, может происходить по различным направлениям. Для целенаправленного синтеза эффективных катализаторов того или иного процесса необходимо понимание механизмов превращения молекул C_2 - C_4 , что требует всестороннего анализа природы и свойств активных центров, на которых эти превращения происходят. Поэтому новые научные исследования в этой области, способствующие разработке более активных и селективных катализаторов, являются важными, своевременными и актуальными. На решение этой задачи и направлена

диссертационная работа Лашинской Зои Николаевны, посвященная исследованию механизмов превращения C_2 - C_4 алкенов на цеолитах, модифицированных цинком, медью и серебром. В качестве основных экспериментальных методов для изучения катализаторов и механизмов конверсии легких алкенов использованы современные подходы ЯМР и ИК-спектроскопии. Работа З.Н. Лашинской, с одной стороны, расширяет фундаментальные знания о каталитических свойствах металлосодержащих цеолитных катализаторах, с другой стороны, она направлена на исследование конкретных промышленных процессов олигомеризации и ароматизации, что свидетельствует о ее **научной и практической значимости**.

Диссертационная работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»

Диссертация оформлена в соответствии с требованиями ВАК и включает введение, литературный обзор, экспериментальную часть и две главы с описанием и анализом результатов работы, за которыми следуют выводы, список публикаций по теме диссертации, список сокращений, список цитируемой литературы и 14 приложений с ЯМР- и ИК-спектрами, полученными в ходе выполнения исследования. Работа изложена на 138 страницах, содержит 53 рисунка, 12 таблиц и 212 библиографических ссылок.

Во **введении** обоснована актуальность работы, сформулированы цели и задачи, раскрыта научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, описана методология и методы исследования, представлены выносимые на защиту положения, а также указаны личный вклад соискателя, обоснована степень достоверности результатов, представлены данные по апробации результатов работы и указано количество научных публикаций по теме диссертации.

Первая глава посвящена обзору литературных данных по превращению легких алкенов на металлосодержащих цеолитах. Рассмотрены методы приготовления модифицированных металлами цеолитных катализаторов. Большое внимание уделено механизмам превращения алкенов на Бренstedовских и Льюисовских кислотных центрах, проанализирована информация о состоянии и природе нанесенных металлов в активации и конверсии ненасыщенных углеводородов. Приведены основные теоретические сведения о спектроскопии ЯМР высокого разрешения в твердом теле и ИК-Фурье спектроскопии.

Вторая глава – экспериментальная часть, которая посвящена методической стороне работы. В ней приведены способы приготовления Zn-, Cu- и Ag-содержащих образцов цеолитов. Описаны методики использованных в работе физико-химических методов анализа, в частности, спектроскопии ЯМР ВМУ, ИК-Фурье спектроскопии, газовой

хроматографии, масс-спектрометрии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Представлены модели и методы квантово-химических расчетов.

В третьей главе обсуждаются экспериментальные данные, позволяющие провести анализ механизмов превращения пропилена на медь- и серебросодержащих цеолитах. С использованием данных ^{13}C ЯМР и ИК-спектроскопии установлено, что на катализаторе на основе цеолита H-ZSM-5 происходит образование π -комплексов молекул пропилена с Бренстедовскими кислотными центрами, после чего наблюдается олигомеризация пропилена. Далее обнаружено формирование алкил-замещенных циклопентенильных катионов, которые превращаются в ароматические продукты реакции с параллельным образованием $\text{C}_1\text{-C}_4$ алканов.

При анализе данных, полученных на Cu-содержащих центрах, сделано заключение, что оба типа медных центров, Cu^{2+} и $[\text{Cu}_3(\mu\text{-O})_3]^{2+}$, могут стабилизировать пропилен, осуществлять активацию связи C–H и олигомеризацию по аллильному пути. Бренстедовские кислотные центры в таких образцах отвечают за крекинг олигомеров, а также за их дегидроциклизацию, приводящую к образованию ароматических соединений.

В конверсии пропилена на образцах Ag/H-ZSM-5 отмечена высокая стабильность π -комплекса пропилена с центрами Ag^+ , что приводит к высоким температурам реакции.

Четвертая глава посвящена установлению механизмов олигомеризации и ароматизации легких алкенов на цинксоодержащих цеолитах. Показано, что цеолит Zn^{2+} /H-BEA, содержащий изолированные катионы Zn^{2+} , является более селективным катализатором ароматизации бутена-1 по сравнению с цеолитом ZnO /H-BEA. Также обнаружено, что на катализаторе Zn^{2+} /ZSM-5 с высоким содержанием центров Zn^{2+} и низкой концентрацией БКЦ при 296–473 К протекает селективная димеризация этилена в бутен-2. Анализ квантово-химических расчетов показал, что наиболее вероятна реакция с участием насыщенных мостиковых димерных частиц $\text{Zn}-(\text{CH}_2)_4\text{-O}$.

В разделе «Выводы» сформулированы основные заключения, правильно и полно отражающие полученные в ходе работы данные и соответствующие поставленным задачам.

Полученные в диссертационной работе З.Н. Лашинской результаты являются оригинальными, они представляют существенную научную и практическую ценность, что подтверждается их представлением на конференциях и публикациями в научных журналах. Достоверность результатов и обоснованность выводов работы обеспечивается применением современных физико-химических методов исследования, согласованностью данных, полученных различными методами исследования между собой и с литературными данными.

Стоит отметить следующие достижения работы, являющиеся наиболее значимыми и важными с научной и прикладной точек зрения:

- на основе данных методов ЯМР и ИК-Фурье спектроскопии обнаружено образование аллильных частиц при 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 $[\text{Cu}_2(\mu\text{-O})]^{2+}$ в Cu-модифицированных цеолитах ZSM-5 осуществляют окисление пропилена в акролеин через образование поверхностных медь-аллильных частиц.
- установлено, что цеолит ZSM-5, модифицированный катионами Zn^{2+} , катализирует селективную димеризацию этилена в бутен-2.

В целом, диссертационная работа З.Н. Лащинской выполнена на высоком научном уровне. Она представляет собой законченное научное исследование, включающее синтез катализаторов, их детальное экспериментальное изучение комплексом современных физико-химических методов анализа, теоретические квантово-химические расчеты, критический анализ результатов и установление механизмов превращения легких алкенов на металлосодержащих цеолитных катализаторах. Текст диссертации написан грамотным и понятным языком, с правильным использованием научных терминов, с информативными рисунками и таблицами.

По работе есть несколько вопросов и замечаний:

1. Для максимальной информативности спектров ЯМР ^1H ВМУ и $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ КП/ВМУ необходима одинаковая полная релаксация атомов водорода после каждого скана. Однако у авторов задержка между сканами отличается в 30 раз: 60 секунд для ^1H ВМУ и 2 секунды для $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ КП/ВМУ. Чем обусловлены такие различия?
2. В тексте диссертации упоминается процедура насыщения водой образцов цеолитов перед регистрацией спектров ЯМР на ядрах ^{29}Si и ^{27}Al . Однако не хватает важных деталей этой процедуры, таких как температура, давление водного пара, метод контроля степени насыщения образцов.
3. Заключение о составе и количестве Cu-содержащих центров в образцах $\text{Cu}^{2+}/\text{H-ZSM-5}$ и $\text{CuO}/\text{H-ZSM-5}$ не выглядят однозначными. ЭСДО спектры достаточно похожи друг на друга, за исключением хорошо выраженной полосы 22700 см^{-1} , относящейся к оксо-кластерам $[\text{Cu}_2(\mu\text{-O})]^{2+}$. Но далее на стр. 40 автор делает вывод, что количество центров $[\text{Cu}_2(\mu\text{-O})]^{2+}$ пренебрежимо мало по сравнению с

оксо-кластерами $[\text{Cu}_3(\mu\text{-O})_3]^{2+}$. Это утверждение недостаточно убедительно, так как оксо-кластер $[\text{Cu}_3(\mu\text{-O})_3]^{2+}$ гораздо объемнее и энергетически менее выгоден, по сравнению с хорошо описанным в литературе $[\text{Cu}_2(\mu\text{-O})]^{2+}$. Игнорирование этого факта наряду с присутствием полосы 22700 см^{-1} в спектре ЭСДО ставит под сомнение, что медные центры в цеолите CuO/H-ZSM-5 представлены исключительно оксо-кластерами $[\text{Cu}_3(\mu\text{-O})_3]^{2+}$.

4. В спектроскопии ЯМР твёрдого тела широко известны спектральные методики, такие как REDOR, TRAPDOR или RESPDOR, которые позволяют определить, действительно ли какие-то ядра находятся рядом с друг другом, а также рассчитать с хорошей точностью расстояние между ними. Учитывая, что ядра $^{63/65}\text{Cu}$ и $^{107/109}\text{Ag}$ имеют высокое природное содержание и ненулевой ядерный спин, и авторами использовались соединения обогащённые изотопом ^{13}C , то применение этих методик могло бы дать однозначную информацию о формировании ковалентной или координационной связи углерод – медь и углерод – серебро в переходных комплексах, о которых говорится в данной работе.

Однако все приведенные замечания не снижают значимости полученных результатов и не влияют на общую высокую оценку работы. Диссертационная работа соответствует п. 3 «Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях», 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.

Диссертационная работа Лашинской Зои Николаевны «Исследование механизмов превращения $\text{C}_2\text{-C}_4$ алкенов на цеолитах, модифицированных Zn, Cu, Ag, методами ЯМР и ИК-спектроскопии» представляет собой законченную научно-квалификационную работу, решающую задачи создания эффективных катализаторов конверсии легких алкенов в ценные химические продукты. Полученные результаты имеют важное значение для химической отрасли, в частности, для производства ароматических соединений и добавок к моторным топливам на основе олигомеризатов.

Основные результаты диссертационной работы и ее выводы могут быть рекомендованы для использования в организациях, которые занимаются разработкой и

применением катализаторов конверсии легких алкенов, в том числе Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Институт органической химии им. Н.Д. Зеленского РАН, Институт химии и химической технологии РАН, институт химии нефти СО РАН, Национальный исследовательский Томский государственный университет и др., а также промышленные компании, такие как ПАО «НК «Роснефть», ПАО «Сибур Холдинг», ПАО «Газпром нефть» и др. Результаты, полученные в диссертационной работе, могут быть использованы в учебных курсах по физической химии и катализу для подготовки бакалавров, специалистов, магистрантов и аспирантов по химическим направлениям.

Диссертация Лащинской З.Н. соответствует требованиям п. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства РФ №842 от 24 сентября 2013 г. (в действующей редакции), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Лащинская Зоя Николаевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 Физическая химия.

Отзыв подготовили:

Ведущий научный сотрудник лаборатории адсорбции и катализа
Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова,
кандидат химических наук (02.00.15 (1.4.14)) Кинетика и катализ)

Смирнов Андрей Валентинович

Отзыв заслушан и утвержден на заседании лаборатории адсорбции и катализа кафедры физической химии Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, протокол заседания № 5 от 30 сентября 2024 г.
Секретарь заседания

Казенина Анна Дмитриевна

Заведующий кафедрой физической химии Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, доктор химических наук,

Горюнков Алексей Анатольевич

Почтовый адрес: 119991, г. Москва, Ленинские горы, д.1, стр.3

Зам. декана Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова по научной работе,
доктор химических наук

Зверева Мария Эмильевна