

## ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Якимова Александра Вячеславовича

“Синтез и физико-химические свойства оловосодержащих катализаторов на основе цеолита BEA”, представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия

Диссертационная работа Якимова А.В. представляет собой комплексное исследование уникальной каталитической системы, а именно оловосодержащего цеолита BEA (Sn-BEA). Современные экологические стандарты требуют поиска новых катализаторов, обеспечивающих эффективную переработку биомассы, производство биоразлагаемых полимеров и получение продуктов тонкого органического синтеза с высокой селективностью. Sn-BEA является активным катализатором целого ряда окислительно-восстановительных превращений по реакциям Меервейна-Понндорфа-Верлея-Оппенауэра.

Широкий круг применения катализаторов на основе Sn-BEA в большей мере обусловлен их потребительскими свойствами (уникальной каталитической активностью), чем степенью их изученности с фундаментальной точки зрения. На каждом этапе в иерархии изучения таких катализаторов можно выделить существенные белые пятна, касающиеся оловосодержащих активных центров в цеолитной матрице. Структура, локализация в цеолите, закономерности и способы формирования в ходе гидротермального синтеза, механизм каталитического действия, возможности направленного регулирования их концентрации и кислотности – все эти вопросы недостаточно изучены на сегодняшний день, чтобы заранее определить фундаментальные основы для усовершенствования известных и синтеза новых каталитических систем.

Из поставленной в работе цели, состоящей в установлении структуры, локализации и реакционной способности оловосодержащих центров цеолита, вытекает и фундаментальная задача, которая также достаточно четко обоснована в тексте автореферата диссертации. Прежде всего, надо знать, что происходит с оловянными центрами в ходе синтеза, при дегидратации и взаимодействии с различными молекулами-зондами. Для этого необходимо было разработать метод прямого наблюдения за состоянием олова в цеолите. Разработанный автором новый метод на основе спектроскопии ЯМР ВМУ на ядрах  $^{119}\text{Sn}$  с использованием методики CPMG позволил впервые обнаружить Sn центры в разных позициях структуры цеолита BEA, а также определить позиции, где формируются наиболее сильные льюисовские кислотные центры.



Из фундаментальной части работы органично вытекает практическая значимость данного исследования. В ходе изучения генезиса вхождения Sn в различные позиции кристаллической решетки цеолита BEA автору удалось найти оптимальные условия формирования сильных льюисовских кислотных центров.

Таким образом, в работе можно выделить три наиболее ярких результата:

- 1) фундаментальный: установлен механизм формирования оловосодержащих активных центров в цеолитной матрице, а также корреляции между структурными и кислотными свойствами оловосодержащих центров в разных местах локализации в цеолите;
- 2) научно-методический – разработан новый метод изучения состояния олова в цеолите;
- 3) практический: разработан новый способ синтеза Sn-BEA и катализатора превращения дигидроксиацетона в метиллактат на его основе.

О высоком научном уровне диссертационной работы Якимова А.В. свидетельствуют достоверные результаты, полученные с помощью широкого набора физико-химических методов исследования. Применение новейших методов и оригинальных методик позволило подробно изучить локальную структуру атомов олова в цеолитной матрице, оценить влияние морфологии и кислотных свойств цеолита на каталитические свойства.

Основные замечания касаются не самого материала диссертации и выводов, а способа представления в автореферате отдельных результатов. Например,

- 1) В части работы, посвященной разработке методики ускоренного синтеза, приведены микрофотографии СЭМ полученных цеолитов Sn-BEA. Видно, что размер кристаллов составляет 5-10 мкм. Авторы признают, что для применения в катализе предпочтительно использовать более мелкие кристаллы и делают попытки получить их, ведя синтез в высококонцентрированных гелях. С другой стороны, наличие ионов фтора в геле для кристаллизации заведомо определяет получение кристаллов размером более 1 мкм. Из автореферата не ясно, почему авторы не использовали известные методики получения Sn-BEA из щелочного геля (например, N.K.Mal and A.V.Ramaswamy. Chem. Commun. 1997, p.425)?
- 2) Для реакций, протекающих в мягких условиях в жидкой фазе, факт доступности активных центров имеет существенное значение. К сожалению, в автореферате совсем не освещается вопрос распределения олова по объему кристалла Sn-BEA, отсутствуют данные о том, какая часть атомов Sn находится вблизи внешней поверхности? Возможно, в тексте самой диссертации и проведен такой анализ, а также установлена связь этих

данных с каталитической активностью, но в автореферате эти вопросы не нашли отражения.

Автореферат диссертации представлен на 23 страницах, включает 10 рисунков и 1 таблицу.

Оценивая работу в целом, следует сказать, что она выполнена на современном научном и техническом уровне. Результаты диссертационной работы А.В. Якимова вносят существенный вклад в развитие представлений о механизмах формирования и функционирования окислительно-восстановительных активных центров в цеолитной матрице и методах направленного регулирования свойств цеолита, как основы катализаторов кислотно-основного и окислительно-восстановительного действия.

Таким образом, диссертационная работа А.В. Якимова соответствует критериям, определённым пп. 2.1-2.5 «Положения о присуждении учёных степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова», а сам автор, несомненно, заслуживает присвоения ему искомой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – «Физическая химия».

Старший научный сотрудник

Лаборатории Окислительного катализа на цеолитах

Институт катализа им. Г.К.Борескова СО РАН

к. х. н.

Лариса Владимировна Пирютко

Почтовый адрес: 630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН, тел. 8(383) 32-69-787

Электронная почта: [pirutko@catalysis.ru](mailto:pirutko@catalysis.ru)

14.11.2018

Подпись Л.В. Пирютко удостоверяю

И.о. Ученого секретаря

Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

к.х.н., доцент



А.А.Ведягин