

ОТЗЫВ

официального оппонента
на диссертацию Онищенко Марии Игоревны
«Синтез и свойства Pd-содержащих катализаторов на
основе ионных жидкостей, иммобилизованных на
мезопористых молекулярных ситах», представленную на
соискание ученой степени кандидата химических наук по
специальности 02.00.15 – кинетика и катализ

В настоящее время необходимость кардинальной смены подхода к разработке и осуществлению химических процессов в направлении максимально щадящих по отношению к окружающей среде технологий стала практически общепризнанной, и актуальность исследований в области «зеленой химии» не вызывает сомнений. Важным направлением «зеленой химии» является замена традиционных летучих органических растворителей на растворители нового поколения, обладающие специфическими свойствами, либо отказ от стадии растворения. Работа М.И. Онищенко, посвященная вопросам приготовления катализаторов с использованием ионных жидкостей, альтернативных растворителей с практически нулевым давлением насыщенных паров, отвечает этому направлению. В основу работы положен интересный комбинированный подход: ионные жидкости иммобилизуются на мезопористых носителях, что позволяет существенно сократить количество используемой ионной жидкости.

Тема исследования представляет интерес и с прикладной точки зрения, поскольку эффективные и селективные катализаторы гидрирования необходимы для получения широкого круга соединений, имеющих практическое значение.

Диссертационная работа четко структурирована. Обзор литературы информативен и многосторонен. Особенно следует отметить выделенную в отдельный раздел (2.3 «Методы исследования и физико-химические свойства мезопористых силикатов и катализаторов с иммобилизованными ИЖ на их основе») информацию о методах исследования изучаемых

объектов и интерпретации результатов. Этот раздел представляется весьма полезным и для обоснования выбора использованных автором методов, и для восприятия информации читателями рукописи.

Необходимо подчеркнуть важную особенность представленного автором экспериментального материала. М.И. Онищенко самостоятельно осуществила всю многостадийную цепочку исследований: ею выполнены получение ионных жидкостей, синтез мезопористых молекулярных сит, приготовление нанесенных палладиевых катализаторов, значительная часть исследований, характеризующих отдельные компоненты и готовые катализаторы, и собственно каталитический эксперимент. Это повышает достоверность результатов, а также свидетельствует о высокой квалификации диссертанта. Образцы материалов и катализаторы детально охарактеризованы с использованием широкого набора физико-химических методов (низкотемпературная адсорбция азота, электронная микроскопия, ИК-спектроскопия, спектроскопия ЯМР, метод малоуглового рассеяния рентгеновского излучения и др.). Результаты исследований различными методами четко и грамотно интерпретированы, интерпретация снабжена убедительными и авторитетными ссылками, данные взаимно дополняют друг друга и позволяют решить поставленные в работе задачи.

К наиболее значимым для теории и практики кинетики и катализа можно отнести следующие полученные в работе М.И. Онищенко результаты:

1. Показано, что модифицирование мезопористого силиката SBA-15 имидазольной ионной жидкостью методом ковалентного связывания приводит к изменению текстуры и морфологии исходного носителя - повышению плотности, снижению размера и изменению формы частиц; глубина этих изменений зависит от количества введенной ионной жидкости. В случае иммобилизации ионной жидкости путем физической адсорбции подобные изменения не происходят.

2. Обнаружен эффект преимущественной локализации металлических наночастиц в «каплях» ионной жидкости, иммобилизованной путем физической адсорбции, у входов в мезопоры носителя. Этот эффект представляет самостоятельный феноменологический интерес. Вместе с тем, данный эффект может найти применение при приготовлении материалов с заданными свойствами, поскольку дает возможность влиять на локализацию частиц металла, нарушая их стохастическое распределение по поверхности носителя.

3. Продемонстрирована высокая операционная стабильность нанесенных палладиевых катализаторов, приготовленных с использованием ионных жидкостей. Для всех исследованных катализаторов подтверждено отсутствие гистерезиса на кривых зависимости конверсии гексена-1 от температуры: экспериментальные точки, полученные в режиме подъема температуры и её понижения, практически совпадают. Этот результат опровергает интуитивные представления о катализаторах подобного типа как о нестабильных системах и свидетельствует о перспективности использования подобных катализаторов в лабораторной и промышленной практике.

Все перечисленные результаты отвечают критерию новизны. Сформулированные положения логически следуют из экспериментальных данных, обоснованность сделанных заключений и выводов не вызывает сомнения.

При знакомстве с работой возникает - в порядке дискуссии - вопрос общего характера: можно ли полагать, что в рассматриваемом подходе удастся избежать масштабного применения традиционных органических растворителей, если такие растворители участвуют в процессе получения ионной жидкости (кватернизации амина)?

Также имеется несколько вопросов и замечаний по существу работы:

- В диссертации не обсуждается вопрос о возможности трансформации ионных жидкостей в процессе восстановления палладиевых

катализаторов. Автор приводит аргумент против использования «окислительно-восстановительной обработки», но, по-видимому, исключает возможное воздействие восстановления. Конечно, имидазол известен как вещество, трудно поддающееся восстановлению. Однако N-замещенные имидазолы восстанавливаются несколько легче; кроме того, возможно каталитическое действие металлического палладия по мере его формирования в ходе восстановления.

- Было бы интересно узнать мнение автора о поведении частиц металлического палладия в капле ионной жидкости. Например, есть ли какие-либо предположения насчет факторов, предотвращающих агрегацию частиц палладия в ионной жидкости? Дисперсность палладия достаточно высока, поверхностная энергия избыточна, подвижность, как следует из данных автора, повышенная – все вышеперечисленное создает условия для агрегации.

- По всей вероятности, имеется опечатка в номере литературного источника в сноске 2 к таблице 4.10.

Высказанные вопросы и замечания не влияют на общую положительную оценку работы М.И. Онищенко. Работа выстроена логически, доказательно, грамотно изложена, содержит минимальное количество опечаток.

Автореферат и опубликованные работы соответствуют содержанию диссертации и достаточно полно отражают его.

Считаю, что диссертационная работа Онищенко Марии Игоревны удовлетворяет требованиям п.п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842. Диссертация является научно-квалификационной работой, в которой решена задача, имеющая значение для развития кинетики и катализа: установлены закономерности получения наноструктурированных палладий-содержащих катализаторов на основе

мезопористых молекулярно-ситовых носителей, модифицированных имидазольными ионными жидкостями, сформулированы рекомендации по выбору носителя и способа нанесения ионной жидкости. Автор работы – Онищенко Мария Игоревна - заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.15 – кинетика и катализ.

Официальный оппонент,
декан биолого-химического факультета
НИУ «БелГУ»,
доктор химических наук, профессор

Лебедева О.Е.

Телефон: 8(4722)301166
e-mail: OLebedeva@bsu.edu.ru



ФГАОУ ВПО «Белгородский государственный национальный
исследовательский университет» (НИУ «БелГУ»)
308015, г. Белгород, ул. Победы, 85
Тел: 8(4722)301211, факс: 8(4722)301012, e-mail: Info@bsu.edu.ru