РЕЦЕНЗИЯ

На диссертационную работу докторанта PhD Смагуловой Индиры Аскаркызы на тему: «Окислительные реакции, катализируемые комплексами металл-полимер», представленной на соискание степени доктора философии (PhD) по специальности «6D073900 – Нефтехимия»

Диссертационная работа Смагуловой Индиры Аскаркызы посвящена разработке новых эффективных катализаторов металл-полимер для процессов органического синтеза.

Диссертация изложена на 110 страницах, состоит из введения, 3 разделов, заключения, списка использованных источников из 209 наименований и включает 42 рисунка и 17 таблиц.

1. Актуальность темы исследования и ее связь с общенаучными и общегосударственными программами.

В данной работе представлены методы синтеза и характеристика катализаторов двух типов металл-полимер на основе хлоридов палладия (II) с полимерами (поливинилпирролидоном (ПВП), полиэтиленгликолем (ПЭГ) в качестве катализаторов, со-катализаторов (нитрита натрия $NaNO_2$, хлорида меди $CuCl_2$, хлорида железа $FeCl_3$) и иммобилизованной каталазы в матрицу амфотерного криогеля [АПТАХ]–[АМПС] для процессов окисления октена-1 и алифатических спиртов неорганическими окислителями (броматом натрия $NaBrO_3$, пероксодисульфатом калия $K_2S_2O_8$), пероксидом водорода, кислородом и воздухом в непроточном и проточном каталитических лабораторных реакторах в мягких условиях.

Работа выполнялась в рамках проекта, финансируемого МОН РК: «Разработка новых термо- и солестойких амфотерных терполимеров для увеличения нефтедобычи» (Грант МОН РК за 2021-2023 гг., ИРН AP09260574).

2. Научные результаты в рамках требований к диссертациям (п.п. 2, 5, 6 «Правил присуждения ученых степеней»).

Основные положения, выносимые на защиту.

1. Установлены составы ПМК ПЭГ с хлоридами палладия(II), меди(II) и железа(III). Из кривых титрования были найдены оптимальные мольные соотношение реагентов (k = $[Me^{n+}]$:[ПЭГ]). Для систем Pd^{2+}–ПЭГ и Fe^{3+}–ПЭГ соотношение $[Me^{n+}]$:[ПЭГ] составило 1:4 и для Cu^{2+}–ПЭГ равнялось 1:2. Рост электропроводности обусловлен выделившимися ионами H^+ в ходе реакции между ПЭГ с ионами меди(II), палладия(II) и железа(III). Рассчитанные термодинамические параметры (энергии Гиббса, энтальпии и энтропии) для систем Cu^{2+}–ПЭГ и Cu^{2+}–ПВП свидетельствуют о протекании процесса комплексообразования между ионами металлов и полимерного лиганда. С повышением температуры стабильность комплексов снижается.

2. Проведено окисление октена-1 в водно-органических растворах в присутствии каталитической системы основе палладия и полиэтиленгликоля неорганическими окислителями ($NaBrO_3$, $K_2S_2O_8$) в анаэробных условиях в диметилсульфоксиде в мягких условиях в непроточном реакторе. Продукт реакции представляет собой октанон-2, полученный с выходом (62–81 %) и охарактеризован газовой хроматографией и масс-спектрометрией. Установлено, что катализаторы могут проводить пять последовательных циклов без существенной потери каталитической эффективности. Процесс окисления октена-1 протекает по окислительно-восстановительному механизму и состоит из двух ключевых этапов.

3. Проведено окисление октена-1 в водно-органических растворах в присутствии каталитической системы Pd(II)(ПВП)–$NaNO_2$ при 70 ºС в мягких условиях в непроточном реакторе. Конверсия октена-1 зависит, также как и выход октанона-2, зависят от условий процесса и составила 3–26%. Было изучено влияние природы растворителя на стабильность каталитической системы и скорость процесса температуры при оптимальном составе

каталитической системы [Pd(II)(ПВП)]:[$NaNO_2$]:[C_8H_{16}] = 1:(5–10):(22,3–44,5). Установлено, что один и тот же каталитический раствор может окислить 2-3 последовательные порции октена-1 с практически одинаковой скоростью.

4. Проведено селективное окисление алифатических спиртов с хорошими выходами в мягких условиях в лабораторных условиях в присутствии биокаталитической системы на основе каталазы, иммобилизованной в криогель р(АПТАХ-*со*-АМПС), в проточном и непроточном реакторах. Конверсия этанола в ацетальдегид в проточном каталитическом реакторе достигает 91,8%, изо-пропанола в ацетон 87,6%, н-бутанола в бутиральдегид 80% при 20 °С и атмосферном давлении. Найдены следующие оптимальные условия окисления этанола и изо-пропанола пероксидом водорода: Т = 10–20 ºС, pH = 6,4–6,9, [спирт]:[H_2O_2] = 50:50 об.%. Определены кинетические (K_m = 4.0 М, υ_{max} = $5 \cdot 10^{-2}$ моль/(л·мин)) и активационные параметры ($E_{акт}$ = −7,31 кДж/моль, $\Delta S‡$ = −250,0−(−246,01) Дж/(моль·град)) процесса окисления этанола. Величина TOF для проточного каталитического реактора в 6 раз выше, чем для лабораторного непроточного реактора периодического действия. Предложены механизмы окисления спиртов иммобилизованной в криогель каталазой в присутствии пероксида водорода, кислорода и воздуха.

3. Степень обоснованности и достоверности каждого научного результата (научного положения), выводов и заключения соискателя, сформулированных в диссертации.

Диссертационная работа Смагуловой И.А., является квалификационной научной работой и содержит новые научно обоснованные достоверные теоретические и экспериментальные результаты, поскольку базируются на фундаментальных положениях химии и использовании современных методов исследования. Степень обоснованности и достоверности каждого результата диссертации Смагуловой И.А. основана на большом количестве экспериментальных данных, выполненных с использованием физико-химических методов исследования катализаторов и каталитических процессов. Анализ состава реакционной смеси и продуктов реакции сомнений не вызывает.

Степень новизны каждого научного результата (положения), вывода соискателя, сформулированных в диссертации.

Представленные в диссертации результаты исследований являются новыми. Полученные результаты исследований по теме диссертации, проведённые на стыке химии полимеров, катализа, наноматериалов и нанотехнологий будут служить основой для проведения окисления разнообразных органических соединений с получением разнообразных реагентов для решения экономических проблем путём расширения ассортимента выпускаемой продукции, а также снижением импортозамещения и предпосылкой для формирования научной школы и нового научного направления «Разработка полимер-протектированных и гель-иммобилизованных нанокатализаторов для переработки углеводородного сырья». Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений.

5. Оценка внутреннего единства полученных результатов.

Представляемая работа посвящена каталитическому окислению октена-1 и алифатических спиртов в присутствии двух типов катализаторов металл-полимер и нацелена на разработку новых эффективных катализаторов для процессов органического синтеза. Результаты, полученные в диссертации Смагуловой И.А., характеризуются внутренним единством цели, результатов и выводов, полученных в процессе выполнения работы.

6. Направленность полученных соискателем результатов на решение соответствующей актуальной проблемы, теоретической или прикладной задачи.

Диссертационную работу отличает целостность и логичность постановки задач и путей их реализации, результаты фундаментальных исследований закономерностей формирования активных компонентов катализаторов используются для решения актуальных прикладных задач.

Высокий научный уровень выполненного исследования подтверждается научными публикациями как в Казахстане, так и в журналах дальнего зарубежья, а также апробацией результатов на международных конференциях и симпозиумах.

7. Подтверждение достаточной полноты публикаций основных положений, результатов, выводов и заключения диссертации.

По теме диссертации опубликовано в соавторстве 18 научных трудов, в том числе 3 статьи из списка, рекомендованного Комитетом по контролю в сфере образования и науки МОН РК; 4 статьи в международных научных изданиях, входящем в базу данных компаний Scopus и Thomson Reuters; 11 материалов и тезисов в международных, республиканских научных симпозиумов и конференций (из них 7 – в материалах зарубежных конференций).

8. Недостатки по содержанию и оформлению диссертации.

По диссертационной работе имеются следующие замечания:

1. **Пояснить причину зависимости влияния увеличения концентрации пероксида водорода на уменьшение выхода ацетальдегида?**
2. **Обосновать влияние формы биокатализатора на выход альдегида и кетона?**
3. **Что на самом деле в биокатализаторе является катализатором в процессе окисления?**
4. **Цель использования буферного раствора?**
5. **Известно, что смесь гексана, кислорода и катализатора представляет собой потенциально взрывоопасную смесь. Цель использования гексана в реакционной смеси?**
6. **Учитывалась ли потеря легколетучих продуктов и как это отражалось в расчётах?**
7. **Как рассчитывался конечный выход продуктов согласно хроматографическому анализу? Использовался ли какой-нибудь стандарт?**

Тем не менее, указанные замечания не носят принципиального характера и не затрагивают основных положений, выводов и научных результатов работы.

9. Соответствие диссертации предъявляемым требованиям раздела 2 «Правил присуждения ученых степеней» Комитета по надзору и аттестации в сфере образования и науки РК

Оценивая диссертационную работу «Окислительные реакции, катализируемые комплексами металл-полимер» в целом, следует отметить современный уровень и законченность научных исследований, представляющих теоретический и практический интерес. Диссертационная работа Смагуловой И.А. удовлетворяет требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание степени доктора философии (PhD) и может быть рекомендована для представления в диссертационный совет для приема к защите.

Рецензент:
Заведующий лабораторией окислительного катализа
АО «Институт топлива, катализа и электрохимии
им. Д.В. Сокольского»
доктор химических наук, профессор Тунгатарова С.А.

«18» января 2024 г.