

ОТЗЫВ официального оппонента

на диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук

Маховой Виктории Александровны

на тему: «**Окисление углеводородов различных классов на катализаторах**

на основе пористых ароматических каркасов»

по специальности 1.4.12. Нефтехимия

Поиск новых селективных путей превращения углеводородов в эпоксиды, карбоксилаты и другие кислородсодержащие продукты на сегодняшний день является чрезвычайно важной и актуальной задачей. Это обусловлено прежде всего тем, что получение данных производных основано на каталитическом окислении прочных С-Н и С-С связей, эффективно протекающем только в жестких условиях и приводящем к широкому набору веществ. В этой связи задача, которую поставил перед собой автор диссертации - поиск новых гетерогенных катализаторов окисления углеводородов на основе пористых ароматических каркасов в качестве носителей металлсодержащей активной фазы – важна не только для решения проблемы получения конкретных ценных продуктов. Предлагаемый подход является принципиально новым и в научном плане, поскольку существенно расширяет сферу применения перспективных носителей, хорошо зарекомендовавших себя в селективном гидрировании непредельных соединений, конденсации кетонов, гидродеоксигенации гваяколов, гидрооблагораживания нефтяных фракций и других реакциях без участия сильных окислителей.

Для решения поставленной задачи автор предлагает использовать пористые ароматические каркасы (Porous Aromatic Frameworks, PAFs): данный тип полимерных носителей образован фрагментами ароматических молекул, связанными друг с другом в жесткий «каркас» при помощи ковалентных связей, благодаря чему материал термически стабилен до 350-400 °С, устойчив в сильноокислой и сильнощелочной средах, не окисляется перекисью водорода и

кислородом воздуха, не растворяется и не набухает в органических растворителях. Однако направленное формирование металлосодержащих PAFs с заданными свойствами предполагает детальное изучение особенностей их поведения в условиях каталитического эксперимента, в частности, оценки влияния химических и физико-химических свойств растворителей и условий каталитической реакции на активность, селективность и стабильность этих композиций. Таким образом, **актуальность** рецензируемой работы, в которой подробно проанализировано влияние природы активных центров и структуры PAFs на физико-химические закономерности реакций эпоксидирования олефинов, tandemного эпоксидирования-карбосилирования олефинов и окисления алкилароматических углеводородов, не вызывает сомнений.

Научная новизна диссертационной работы Маховой В.А. обусловлена тем, что в ней впервые осуществлен направленный синтез и модифицирование пористых ароматических каркасов для проведения каталитических процессов карбоксилирования эпоксидов, tandemного процесса эпоксидирования олефинов – карбоксилирования эпоксидов и окисления алкилароматических углеводородов.

В работе получены **практически важные** результаты, которые могут быть использованы в катализе: закономерности протекания конверсии олефинов в эпоксиды, эпоксидов в карбонаты, алкилароматических соединений в соответствующие кетоны на синтезированных катализаторах и влияние структуры катализаторов на их активность и стабильность.

Достоверность полученных автором физико-химических данных определяется использованием отработанных методик получения PAFs, а также комплексным изучением их свойств с применением широкого круга современных физико-химических методов: ИК-спектроскопии, низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС), атомно-абсорбционной

спектроскопии (ААС), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) и твердотельной ЯМР спектроскопии. **Научные положения, выводы и рекомендации**, сформулированные в диссертации, **обоснованы** теоретически и подтверждены в процессе многократных экспериментов и согласуются с существующими представлениями о строении и структуре пористых ароматических каркасов и их функционировании в каталитических процессах.

Диссертация **состоит** из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, списка условных обозначений, символов, сокращений и списка литературы. Материалы диссертации изложены на 179 страницах машинописного текста, она содержит 120 рисунков и 24 таблицы. Список литературы включает 284 библиографических ссылок.

Во введении обоснована актуальность темы диссертационного исследования, степень ее разработанности, кратко изложены основные достоинства и недостатки традиционных катализаторов окисления углеводородов, а также обоснован выбор PAFs в качестве объектов исследования, представлены основная цель и задачи работы.

В литературном обзоре обсуждаются основные механизмы жидкофазного окисления углеводородов различными окислителями, показано, что эти процессы могут протекать по двум механизмам - гомолитическому или гетеролитическому, зависящим от природы металла и условий реакции. Особое внимание уделено процессам эпоксидирования олефинов и окисления алкилароматических соединений в присутствии гомогенных и гетерогенных катализаторов различной природы.

Во второй главе приведены методики синтеза PAFs, описание физико-химических методов их исследования и каталитических экспериментов. Следует отметить разнообразие физико-химических методов анализа структуры, состава и морфологии полученных в работе катализаторов. Они включали ИК-спектроскопию, твердотельную ЯМР-спектроскопию, низкотемпературную адсорбцию азота и диоксида углерода, просвечивающую

электронную микроскопию, атомно-эмиссионную спектроскопию с индуктивно-связанной плазмой, атомно-абсорбционной спектроскопии с плазменной атомизацией, энергодисперсионную рентгеновскую спектроскопию и рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию.

В **третьей главе** диссертации изложены и обсуждены основные результаты исследования: приведены данные о структуре катализаторов до и после катализа, результаты исследования их адсорбционных свойств, влияние различных факторов, в том числе природы растворителя и окислителя, соотношения реагентов, температуры на эффективность катализа. Особое внимание уделено установлению закономерностей эпоксидирования олефинов на синтезированных молибден- и вольфрамсодержащих катализаторах, карбоксилирования эпоксидов на материалах с привитыми четвертичными солями аммония и окисления алкилароматических углеводородов на железо- и медьсодержащих катализаторах, а также tandemного процесса эпоксидирования-карбоксилирования в присутствии катализаторов на основе пористых ароматических каркасов.

В **заключении** диссертации сформулированы **основные выводы**, полностью соответствующие поставленной цели и задачам, они обоснованы и достоверны. Список литературы содержит преимущественно современные публикации в ведущих журналах физико-химического и нефтехимического профиля. Автореферат полностью соответствует содержанию диссертации.

Исходя из вышеизложенного, можно утверждать, что новизна, а также фундаментальная и практическая значимость диссертационной работы Маховой Виктории Александровны не вызывает сомнения. К наиболее **значимым результатам** можно отнести следующее:

1. Предложен подход – введение хелатирующих групп определенной природы, для получения PAFs с равномерным распределением металла по объему носителя.
2. Впервые проведено систематическое изучение циклоприсоединения CO_2 к широкому кругу эпоксидов с применением катализаторов на основе

PAFs, установлено влияние строения субстрата: размера заместителя и электронных эффектов в молекуле - на реакционную способность в модельной реакции.

3. Разработаны эффективные стабильные катализаторы на основе сульфированного PAF для окисления алкилароматических углеводов до соответствующих кетонов, причем удельная активность гетерогенных образцов сопоставима с гомогенными аналогами.

Основные результаты работы опубликованы в 4 статьях в журналах, индексируемых в базе ядра РИНЦ «eLibrary Science Index», международными базами данных (Web of Science, Scopus, RSCI) и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.12. Нефтехимия (по химическим наукам). Материалы диссертации представлены на XXVII Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных “Ломоносов-2020”, 10 – 27 ноября 2020 г., Москва, Россия; XXIX Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных “Ломоносов-2022”, 11 – 22 апреля 2022 г., Москва, Россия и опубликованы в виде тезисов. Автореферат и публикации полностью отражают содержание диссертации.

По работе имеется несколько вопросов и замечаний, которые не снижают общей высокой оценки диссертационной работы:

1. Автор утверждает, что введение хелатирующих групп в структуру пористых ароматических каркасов позволяет добиваться равномерного распределения молибдена по объёму носителя и увеличивает устойчивость катализаторов эпоксидирования к вымыванию металла. Однако для получения модифицированных и немодифицированных PAFs используют разные прекурсоры Mo. Корректно ли в этом случае сравнение и можно ли наблюдаемые эффекты объяснять только введением хелатирующих групп?
2. Молибденовые катализаторы на модифицированных PAFs протестирована в эпоксидировании разных олефинов. Чтобы оценить их эффективность, было бы полезно провести сравнение с гомогенными

системами (например, исходным комплексом Mo), а также с аналогичными катализаторами, описанными в литературе.

3. В работе исследована возможность осуществления tandemного процесса эпоксирирования-карбоксирирования олефинов на катализаторах на основе PAF и получены очень интересные результаты, однако только на одном субстрате – аллиловом спирте. Какова вероятность успешного использования предлагаемого подхода для других олефинов?

4. Автором получены активные и стабильные катализаторы окисления этилбензола на основе сульфатированных PAFs, содержащих ионы железа и меди. Чем вызвана их повышенная активность только в одном растворителе - ацетонитриле? Участвует ли растворитель в реакции? Почему для эффективного протекания процесса необходим 4-8 -кратный избыток окислителя?

Считаю, что по критериям актуальности, научной новизны и практической значимости диссертация Маховой Виктории Александровны является законченной научно-квалификационной работой, а задачи, связанные с проблемой разработки новых катализаторов окисления углеводов на основе переходных металлов с применением в качестве носителей пористых ароматических каркасов, которые были решены в ходе проводимого исследования, несомненно, имеют важное значение для развития нефтехимии.

Диссертация «Окисление углеводов различных классов на катализаторах на основе пористых ароматических каркасов» Маховой Виктории Александровны отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует специальности 1.4.12. Нефтехимия (по химическим наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова. Диссертационное исследование оформлено согласно требованиям Положения о совете по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой

степени доктора наук Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова.

Таким образом, соискатель Махова Виктория Александровна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.12. Нефтехимия.

Официальный оппонент:

доктор химических наук,

ведущий научный сотрудник кафедры химической кинетики Химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

Тарханова Ирина Геннадиевна

подпись

Дата: 06.10.2025

Контактные данные:

рабочий тел.: +7 495 939-34-98;

рабочий e-mail: @mail.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация: 02.00.15 «Кинетика и катализ» (химические науки)

Адрес места работы: 119991, г. Москва, Ленинские Горы, ГСП-1, МГУ, Химический факультет, д. 1, стр. 3; ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова», Химический факультет.

Тел. +7 495 939-34-98; e-mail: @mail.ru;

Личную подпись Тарханова И.Г.

ЗАВЕРЯЮ: *подпись*, печать Капустина Т.А.
Зам. Нач. отдела делопроизводства
химического факультета МГУ