

ОТЗЫВ

официального оппонента доктора химических наук, профессора Л.М. Кустова на диссертационную работу Горбунова Владислава Сергеевича на тему «Иммобилизованные производные имидазолия в окислении гетероатомных соединений» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ

Актуальность темы:

В настоящее время загрязнение окружающей среды является проблемой глобального масштаба. Разработка новых каталитических систем и «зеленых» подходов к удалению соединений серы из жидких смесей – исключительно актуальная и практически важная задача. Это связано как со все более ужесточающимися законодательными мерами по контролю содержания серы в бензине и дизельном топливе, так и с возрастающим содержанием серы в доступном сырье (природный газ и нефть). Решение проблем, связанных с улучшением качества топлив, является важной научно-практической задачей.

Диссертационная работа Горбунова Владислава Сергеевича на тему «Иммобилизованные производные имидазолия в окислении гетероатомных соединений» выполнена в соответствии с приоритетами «зеленой химии». Представленная работа посвящена разработке физико-химических основ создания новых каталитических систем на основе фосфорновольфрамовой кислоты, иммобилизованных ионных жидкостей и входящих в их состав активных металлов в виде аниона гетерополиоксидной кислоты, исследованию физико-химических свойств полученных катализаторов, выявлению закономерностей процессов десульфуризации с использованием разработанных каталитических систем, установлению механизма каталитических процессов. Направленность оппонируемой работы позволяет классифицировать ее как актуальную и важную с теоретической и практической точек зрения.

Диссертационная работа включает введение, литературный обзор (Глава 1), экспериментальную часть (Глава 2), обсуждение результатов (Глава 3), заключение, выводы, список сокращений и условных обозначений и список литературы. Работа изложена на 145 страницах машинописного текста,

содержит 100 рисунков и 17 таблиц. Библиографический список включает 232 литературных источника.

Целью диссертационной работы является исследование новых гетерогенных композиций, содержащих молибден и катионы имидазолия разного строения, иммобилизованные на силикагеле, для окисления серосодержащих и азотсодержащих соединений пероксидом водорода, а также установление влияния различных факторов, включая содержание гетерополикислоты и ионной жидкости на носителе, длины алкильного фрагмента в катионе имидазолия и природы аниона, на эффективность данных систем.

Научная новизна исследования и полученных результатов

В данной работе предложен способ получения новых каталитических систем на основе иммобилизованных ионных жидкостей и входящих в их состав активных металлов в виде аниона гетерополикислоты. Установлено, что активность в окислении серосодержащих и азотсодержащих субстратов в реакции с пероксидом водорода в значительной степени определяется природой заместителя катиона иммобилизованной ионной жидкости, соотношение ионная жидкость: молибден и степенью трансформации нанесенного гетерополианиона в процессе приготовления и нанесения. Показано, что определяющую роль в окислении выбранных модельных соединений играют Бренстедовские кислотные центры.

Практическая значимость работы

Практическая ценность работы заключается в разработке эффективных катализаторов десульфуризации, которые способны снизить содержание серы, присутствующей в углеводородных смесях. Изучены смеси сернистых и азотистых субстратов и найдены эффективные катализаторы для удаления обоих типов соединений.

Содержание диссертационной работы

Во введении дается оценка современного состояния исследований в области решаемой научной проблемы, обоснование необходимости проведения

диссертационной работы. Обоснованы актуальность и новизна темы, ее практическая ценность, указаны области применения результатов работы, перечислены основные цели и задачи исследования.

В первой главе (обзор научной литературы) проведен глубокий анализ состояния решаемой проблемы на сегодняшний день, даны сведения о способах удаления соединений серы из углеводородного сырья и возможностях применения каталитических систем и ионных жидкостей, указаны направления решения поставленной задачи.

Во второй главе работы даны методики проведения экспериментов, методики синтеза катализаторов, описаны методы исследования их структуры, кислотных свойств, состояния молибдена, а также свойства используемых в работе материалов и реактивов.

В третьей главе приведены результаты физико-химического исследования композиций и их каталитических свойств, проведено сравнительное исследование каталитического действия образцов на основе производных имидазолия и различных кислот в окислении гетероатомных субстратов, и дано их обсуждение. Рассмотрены свойства катализаторов на основе фосфорномолибденовой кислоты на силикагеле.

К наиболее значимым результатам диссертационной работы следует отнести следующие:

1. Разработаны физико-химические основы и методология синтеза катализаторов на основе иммобилизованных ионных жидкостей, содержащих гетерополианион молибденофосфорной кислоты. Полученные катализаторы могут быть использованы для тонкой очистки углеводородных смесей разного состава от тиофеновых соединений.

2. Основные достоинства работы связаны также с проведением сравнительного анализа закономерностей каталитического действия полиоксометаллатных катализаторов с разной природой катионов. Были исследованы различные серосодержащие соединения (тиофен, дибензотиофен, метилфенилсульфид) и азотсодержащие соединения (пиридин), а также их

смеси, и определены оптимальные условия реакции окисления серосодержащих субстратов. Установлено, что атомное соотношение $Mo : P = 6-7$ наиболее оптимально для обеспечения высокой каталитической активности.

3. Важной частью работы стало исследование физико-химических свойств катализаторов широким набором методов.

4. В результате выполненных исследований показано, что при окислении пиридина определяющую роль играет концентрация гетерополианинов на поверхности катализатора.

Достоверность и надежность результатов основывается на применении отработанных методик получения катализаторов, комплексном изучении их свойств с современного научного исследовательского оборудования, анализом литературных данных и сопоставлением разработанных систем с известными каталитическими системами. Результаты исследований, приведенные в диссертационной работе, получены при использовании современных физико-химических методов, в частности, методом хроматомасс-спектрометрии в технике поверхностно-активированной лазерной десорбции-ионизации, использованием действующих стандартов и методик, что указывает на высокий уровень достоверности результатов. Этот уровень также подтверждается наличием публикаций в высокорейтинговых журналах и выступлений на российских и международных конференциях.

Замечания и рекомендации по работе:

В качестве замечаний по выполненной диссертационной работе можно указать следующие:

1. Не обоснован выбор содержания ИЖ в образцах - 50, 15, 7 и 5 масс. %. Не осложняется ли процесс удаления соединений серы диффузией при нанесении 50% ИЖ?
2. Литературный обзор можно было бы уменьшить в объеме. В представленной диссертации он изложен на 75 страницах.
3. На с. 83 автор сообщает: «В ИК-спектрах обнаружены характеристические полосы в областях $3200-2800\text{ см}^{-1}$, которые можно отнести к валентным

колебаниям С–Н ароматического гетероцикла и алкильных заместителей (Рисунок 58).» Однако, на этом рисунке не представлена область валентных колебаний С–Н групп ($3200\text{--}2800\text{ см}^{-1}$). То же самое относится и к рисунку 74 и сопровождающему его тексту, где область валентных колебаний С–Н групп ($3200\text{--}2800\text{ см}^{-1}$) также не приведена.

4. В экспериментальной части указано, что в работе использован силикагель с удельной площадью поверхности $S_{\text{уд}} = 300\text{--}450\text{ м}^2/\text{г}$. Далее приведена точная величина поверхности – $430\text{ м}^2/\text{г}$. Следовало бы сразу указать эту величину. Не обоснованы выбор силикагеля для приготовления катализаторов.
5. В Таблице 8 приведены данные по распределению элементов на поверхности по данным СЭМ ЭДА. Из них следует, что атомное содержание молибдена от образца к образцу меняется в 16 раз, а атомное содержание фосфора – лишь в 10 раз. Образцы готовили по одной методике. В чем причина такого расхождения? Почему соотношение молибден/фосфор отклоняется от стехиометрического соотношения в формуле молибденофосфорной кислоты, т.е. 12? Отклонение в соотношении Р:Мо наблюдается и в данных РФЭС (Табл. 10), хотя эти данные также относятся к внешнему слою гранулы катализатора. Вообще в разделе 3.1.1 на рисунках и в таблицах нигде не указано содержание ионной жидкости на силикагеле, хотя содержания ИЖ в образцах варьировались от 50 до 5 масс. %. Далее при обсуждении каталитических данных информация о содержании ионной жидкости дана только начиная с Рисунка 76. И почему концентрация бренстедовских кислотных центров не коррелирует с содержанием молибдена, то есть самой вольфрамфосфорной кислоты, не рассматривая последний образец в Табл. 9? Предполагается, что вклад в бренстедовскую кислотность вносят атомы водорода сульфогруппы и имидазольного кольца, но первых лишь в 3 раза больше, чем ГПК, а вторые не являются сильными Бренстедовскими кислотными центрами. В свете всего сказанного, а также с учетом экспериментальной ошибки, возникают сомнения в корреляции активности с соотношением Р:Мо (Рис. 70).

6. Неудачны некоторые выражения: «спектры адсорбции пиридина» (автореферат, с. 10), «уходят в сторону высокого волнового числа» (с. 13), «в области отпечатков пальцев» (это об ИК-спектрах) (с. 14), «спектры рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии» (с. 35). «Фурье» нужно писать с заглавной буквы (с. 79). На Рисунке 60 приведены спектры РФЭС в области линий Br 3d и Mo 4s. Непонятно, откуда в образце бром, очевидно, это ошибка. Кроме того, автор пренебрегает пробелами между словами, что затрудняет восприятие текста.
7. Следует отметить нарушение порядка ссылок, ссылка [93] оказалась процитирована сразу за ссылкой [65], ссылка 161 – после [156], [227] – после [209], [228] – после [213], [230] – после [226], а ссылки [66] и [229] отсутствуют.

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Автореферат и опубликованные статьи полностью отражают содержание работы. Непосредственно по теме диссертационной работы опубликованы 4 работы, в том числе 4 публикации в изданиях, индексируемых в международных базах данных. Диссертационная работа представляет собой завершённую научно-исследовательскую работу, выполненную на высоком научном уровне. Научные положения и выводы, сформулированные автором, не вызывают сомнений. Результаты диссертационной работы оригинальны, достоверны и отличаются научной новизной и практической значимостью. Большая часть результатов отражена в публикациях и апробирована на профильных конференциях.

Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.4.14. Кинетика и катализ (по химическим наукам), а именно следующим ее направлениям: поиск и разработка новых катализаторов и каталитических композиций, усовершенствование существующих катализаторов для проведения новых химических реакций, ускорения известных реакций и

повышения их селективности (п.3), а также научные основы приготовления катализаторов, изучение их строения и физико-химических свойств (п.5), 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 Горбунов Владислав Сергеевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ.

Официальный оппонент

Кустов Леонид Модестович

Доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией разработки и исследования полифункциональных катализаторов Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН

09.06.2026.

Л.М. Кустов

Контактные данные:

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация: 02.00.15. Кинетика и катализ.

Адрес места работы: 119991, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, д. 47,

ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской Академии наук, Лаборатория разработки и исследования полифункциональных катализаторов. Тел.: 8499-137-2944; e-mail: secretary@ioc.ac.ru

Согласен на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.