

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

Актуальность диссертационной работы Маховой Виктории Александровны определяется высоким спросом на кислородсодержащие соединения – спирты, кетоны, эпоксиды, карбоновые кислоты, широко применяемые в нефтехимии, органическом синтезе, фармацевтической промышленности и производстве полимеров. Дополнительную значимость данной области придаёт необходимость повышения селективности, снижения энергозатрат и обеспечения экологической безопасности процессов в условиях устойчивого развития химической технологии. Применяемые в промышленности методы окисления углеводородов часто характеризуются высокой энергоёмкостью и ограниченной селективностью, а также предполагают использование реагентов, усложняющих технологическую и экологическую составляющие процессов. Это ограничивает их промышленное применение и актуализирует разработку альтернативных подходов. Одной из важнейших задач современного катализа является создание гетерогенных катализаторов нового поколения, обеспечивающих мягкие условия проведения процессов, высокую активность и селективность. Успешное решение этой задачи позволит получать продукты с высокой добавленной стоимостью при одновременном снижении энергозатрат и экологической нагрузки, что соответствует стратегическим приоритетам нефтехимической промышленности и мировым тенденциям устойчивого развития.

Работа Маховой В.А. построена в традиционном стиле: она изложена на 179 страницах машинописного текста; включает 120 рисунков и 24 таблицы. Список литературы представлен 284 наименованиями. Работа имеет следующую структуру: она состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части,

обсуждения полученных результатов, заключения и списка литературы. Во *введении* обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель и основные задачи. Положения, выносимые автором на защиту, полно и адекватно отражают содержание диссертации. Значительный объем экспериментальных данных, на котором эти положения основаны, а также корректная интерпретация полученных результатов с применением современных физико-химических методов анализа позволяют сделать вывод об их **достоверности**.

В обзоре литературы систематизированы основные закономерности жидкофазного окисления углеводородов: рассмотрены критерии выбора окислителя, а также механистические особенности процесса в зависимости от природы субстрата и реакционных условий. Отдельные разделы посвящены подходам к созданию катализаторов для эпоксидирования олефинов, карбоксилирования эпоксидов и окисления алкилароматических соединений; на основе обширного массива литературных данных убедительно показана необходимость систематических исследований по разработке гетерогенных катализаторов на основе пористых ароматических каркасов. В силу своей аналитичности литературный обзор гармонично связан с остальными разделами работы, а вытекающие из него цели и задачи выглядят логически оправданными и обоснованными. Этот раздел, как, впрочем, и вся работа, написан хорошим живым литературным языком и представляет самостоятельную ценность, например, в качестве научного обзора для периодического издания, а также учебного или методического пособия.

Экспериментальная часть (глава 3) посвящена подробному описанию методик получения носителей на основе пористых ароматических каркасов, очистки реагентов, синтеза комплексных соединений переходных металлов, анализу продуктов, проведению опытов и контролю за их протеканием. Особое внимание в работе уделяется проблемам воспроизводимости результатов и их достоверности. Поливариантность, многосубстратность, множественность формирующихся структур и их трансформация потребовали от автора широкого и, в то же время,

рационального использования современных физико-химических методов: ИК-спектроскопия; твердотельная ЯМР-спектроскопия на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{27}Al ; низкотемпературная адсорбция/десорбция азота; просвечивающая электронная микроскопия; рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия; термогравиметрический анализ с дифференциальной сканирующей калориметрией; атомно-эмиссионная спектроскопия; метод рентгенофазового анализа; растровая электронная микроскопия; термопрограммируемая адсорбция-десорбция аммиака; рентгеноспектральный флуоресцентный элементный анализ. Для анализа результатов каталитических экспериментов использованы методы газо-жидкостной хроматографии, высокоэффективной жидкостной хроматографии, рентгенофлуоресцентного анализа. Следует отметить творческий подход и умелое применение указанных инструментальных методов к весьма сложным с точки зрения методики объектам исследования. Их сочетание с обширным кругом синтетических приемов свидетельствуют о глубоком понимании авторов изучаемых процессов и явлений. Высокий научный и методический уровень проведенного исследования не оставляет сомнений в его достоверности.

В разделе «*Экспериментальная часть*» изложены методики синтеза и модификации пористых органических полимеров и созданных на их основе каталитических систем; приведены условия применения физико-химических методов анализа. Здесь детально описаны условия проведения каталитических экспериментов; приведены процедуры качественного и количественного анализа продуктов реакции.

Центральное место в работе по своей значимости занимает глава 4. В ней автор определяет общую стратегию синтеза пористых ароматических каркасов, их модификацию и функционализацию. В последующих разделах этой главы приведены методы и подходы, использованные при введении в систему активного компонента катализатора. В разделе «*Обсуждение результатов*» последовательно представлены этапы выполненной работы. Проведены синтез и модификация

пористых ароматических каркасов; на их основе разработаны каталитические системы на основе Mo и W для эпоксидирования олефинов, системы с привитыми четвертичными аммонийными солями для карбоксилирования эпоксидов, а также Cu- и Fe-содержащие катализаторы для окисления алкилароматических соединений. Полученные материалы охарактеризованы современными физико-химическими методами, результаты исследований изложены подробно и последовательно. Катализаторы впервые испытаны в реакциях карбоксилирования эпоксидов, в tandemном процессе эпоксидирования олефинов – карбоксилирования эпоксидов, а также в реакциях окисления алкилароматических соединений с использованием катионообменных полимеров.

По работе имеются следующие **вопросы и пожелания:**

1. Учитывая, что предлагаемые процессы получения эпоксидов и циклических карбонатов могут быть реализованы в перспективе как средне- и крупнотоннажные, возникает вопрос о технической стороне синтеза катализаторов на основе PAF. Так для синтеза пористых ароматических каркасов PAF-30 с четырьмя бензольными кольцами между узловыми атомами углерода используется реакция кросс-сочетания Сузуки, протекающая между 4,4'-бифенилдиборной кислотой и *тетракис*(4-бромфенил)метаном под действием полученного *in situ* катализатора *тетракис*(трифенилфосфин)палладия. Могут ли подобные системы быть синтезированы более технологичными способами с использованием доступных реагентов?

2. Проводились ли структурные исследования катализаторов после опытов? Как изменялись общие количественные характеристики содержания молибдена и вольфрама на поверхности и в объеме? В какой степени изменяется дисперсность частиц, происходит ли их агрегация, миграция по поверхности носителя?

3. В работе часто используется значительный избыток ТБГП (третбутилгидропероксида). Что можно предложить для более рационального его применения? Может ли ТБГП быть в перспективе заменен на пероксид водорода?

4. Что происходит с носителем катализатора, состоящим из ароматических фрагментов в ходе окисления гидропероксидом? Насколько он стабилен в этих условиях?

5. Представляются недостаточно убедительными выводы об активной форме молибдена при эпоксидировании циклогексена. Так в исходном катализаторе по данным РФЭ присутствуют три формы металла – 0, +4 и +6. В конце имеется только окисленная форма Mo (+6). Снижение активности катализатора объясняется автором именно с этих позиций. Однако, при наличии избытка ТБГП это совершенно естественное явление. Произойдет ли частичное восстановление металла при введении новой порции алкена?

6. Представляет интерес сопоставление значений удельной поверхности носителя и катализаторов. Чем можно объяснить такое драматичное снижение этих показателей? Как объяснить значительную разницу в степени конверсии субстрата от его строения? Можно ли оценить вклад электронного и стерического факторов?

7. Автор утверждает, что испытания активности катализаторов проходили при кинетическом контроле. Проводились ли специальные эксперименты, подтверждающие это утверждение? Как трактуется ненулевой кинетический порядок по субстрату в реакции окисления циклогексена?

8. Желательно осуществить более корректную обработку кинетических кривых на предмет выяснения стационарности протекания исследуемых реакций. Это помогло бы сделать более обоснованные выводы относительно режима их протекания и реализации в проточных реакционных системах.

Отмеченные выше недостатки, носящие, скорее, характер пожеланий, несколько не снижают общего благоприятного впечатления от представленной работы. Она выполнена на высоком теоретическом и экспериментальном уровне, свидетельствует о глубоком понимании автором механизмов формирования катализаторов, их применения и характеризует его как высококвалифицированного и творчески мыслящего специалиста.

Автореферат и публикации в изданиях, входящих в перечень ВАК, индексированных в Scopus и/или Web of Science, полностью соответствует содержанию диссертации, в них изложены основные положения диссертационной работы, которые предоставляют полную информацию об обоснованности защищаемых положений. По содержанию и оформлению диссертация соответствует всем требованиям, предъявляемым к работам на соискание ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация Маховой Виктории Александровны является законченной научно-квалификационной работой, а задачи, связанные с проблемой разработки и исследования новых гетерогенных катализаторов окисления углеводородов, которые были решены в ходе проведённого исследования, несомненно, имеют важное значение для развития нефтехимии.

Диссертация «Окисление углеводородов 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 (химические науки), а именно следующим ее направлениям: п. 2 «Термические, каталитические и плазмохимические превращения углеводородов нефти. Разработка научных основ процессов синтеза, изучение механизмов реакций, роли гетероатомных компонентов нефти в превращениях углеводородов. Разработка катализаторов.» и п. 3 «Получение функциональных производных углеводородов на основе соединений нефти окислением, гидратацией, дегидрированием, галогенированием, нитрованием, сульфированием, сульфатированием, сульфохлорированием и др.», а также критериям, определенным п. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова, и оформлено согласно требованиям Положения о совете по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук Московского государственного университета 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, профессор,

заведующий кафедрой физической химии им. Я.К. Сыркина Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «МИРЭА - Российский технологический университет»

Флид Виталий Рафаилович

Дата: 01.10.2025

Контактные данные:

рабочий тел.: +7 (499) 600-80-80, доб. 31730;

рабочий e-mail: flid@mirea.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация: 05.17.04 – «Технология продуктов тяжелого (основного) органического синтеза» (химические науки)

Адрес места работы:

119571, ЦФО, г. Москва, Проспект Вернадского, дом 86;

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА - Российский технологический университет», Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова.

Тел.: +7 (499) 600-80-80, доб. 31730; flid@mirea.ru

Подпись: 
М. Буханова