

ОТЗЫВ официального оппонента
на диссертацию на соискание ученой степени
кандидата химических наук Горбунова Владислава Сергеевича
на тему: «Иммобилизованные производные имидазолия в окислении
гетероатомных соединений»

Актуальность диссертационной работы Горбунова Владислава Сергеевича определяется необходимостью разработки эффективных каталитических систем для окисления серо- и азотсодержащих соединений с целью удаления этих компонентов из нефтяного сырья в условиях ужесточения экологических требований. Автор предлагает использовать для этой цели иммобилизованные имидазолиевые ионные производные, в которых варьируются строение катиона (тип и длина углеводородных заместителей, наличие кислотных центров Бренстеда), а также состав и строение аниона, включая органические, неорганические и металлсодержащие фрагменты. Совокупность этих показателей позволяет направленно влиять на кислотные и физико-химические свойства каталитической системы. В качестве окислителя выбран пероксид водорода, который в сочетании с определенными анион-катионными парами способен обеспечить высокую степень удаления гетероатомных соединений в достаточно мягких условиях. Новизна работы заключается в разработке научных подходов для создания гибридных гетерогенных катализаторов с иммобилизованными ионными жидкостями различного строения и комбинированными активными центрами (бренстедовскими и металлсодержащими). Их реализация должна обеспечить эффективное протекание целевых окислительных реакций.

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 N, S-содержащих соединений 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.

Цель работы состояла в формировании каталитических композиций на основе производных имидазолия, иммобилизованных на поверхности кремнезема, для окисления пероксидом водорода серо- и азотсодержащих соединений, установлении влияния состава и строения катионов и анионов на эффективность в катализе. Для ее достижения были синтезированы имидазолиевые ионные производные различного состава, с последующим нанесением их на поверхность минерального носителя (силикагеля). С помощью широкого набора физико-химических методов исследования, таких как РФЛА, ИК-спектрометрии, СЭМ-ЭДА, РФЭС, ХМС установлены строение и состав полученных каталитических композиций, изучена их активность в реакциях окисления различных серо- и азотсодержащих соединений (тиофен, ДБТ, МФС, пиридин). Отдельно следует отметить эксперименты с регистрацией ИК-спектров в системе тиофен - ионное производное на основе сернокислотного аниона, подтверждающие наличие эффекта двойной активации субстрата. Таким образом, комплексный подход и использование современных экспериментальных методов исследования позволяет считать полученные результаты **достоверными и надежными**. Значительный вклад в успешное проведение экспериментальных исследований внес анализ обширного количества литературных источников, выполненный автором как при подготовке обзора литературы диссертации, так и на этапе обсуждения собственных результатов. В результате критического осмысления предшествующих работ автором была обоснована **цель** исследования и четко сформулированы **задачи**, реализация которых обеспечила ее достижение.

Теоретическая и практическая значимость работы не вызывает сомнений и определяется следующими результатами работы, включающими: установление влияния строения имидазольного катиона и мольного

соотношения ионной жидкости с фосфорномолибденовой кислотой на стабильность гетерополианионов и каталитическую активность в окислении пероксидом водорода серо- и азотсодержащих соединений; выявление связи между положением, природой и длиной заместителей в имидазолии, количеством бренстедовских кислотных центров и распределением активной фазы на поверхности носителя; определение состава и структуры катализаторов на основе производных имидазолия и фосфорномолибденовой кислоты, обеспечивающих эффективное окисление как отдельных сернистых и азотистых субстратов, так и их смесей.

Материалы диссертационной работы в полной мере представлены в 4 публикациях, в том числе 4 статьях в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в базе ядра Российского индекса научного цитирования "eLibrary Science Index" и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.14 Кинетика и катализ, а также в виде 7 докладов на всероссийских и международных конференциях.

Работа Горбунова В.С. построена в традиционном стиле: она изложена на 145 страницах машинописного текста; включает 100 рисунков и 17 таблиц. Список литературы представлен 232 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 подходы к получению иммобилизованных ионных производных, проанализированы возможности и перспективы их использования в процессах окислительной

десульфуризации и деазотирования. Особое внимание уделено характеристикам композиций ИЖ + гетерополикислота, в частности, кислотности и геометрии углеводородных заместителей в катионе. Сделан обоснованный вывод о важном влиянии этих факторов на каталитическую активность в пероксидном окислении. 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.

В экспериментальной части исследования (Глава 2) изложен развернутый перечень использованных исходных веществ и материалов, а также их основных характеристик. В этом разделе подробно описаны использованные методики, применяемое лабораторное оборудование и аппаратура, приведены сведения о режиме их эксплуатации и условиях проведения опытов. Кроме того, здесь рассмотрены методические подходы к синтезу гетерогенных каталитических композиций, обсуждаются выбранные параметры процесса. Завершает главу детальное описание техники выполнения каталитических экспериментов, позволяющее воспроизвести представленные в работе результаты.

В Главе 3 представлены и проанализированы результаты физико-химического исследования полученных композиций, а также детально рассмотрены особенности их каталитических свойств в реакциях пероксидного окисления серо- и азотсодержащих субстратов. Подробно исследованы системы на основе различных катионов имидазолия с углеводородными и сульфозамещенными группами и анионов сильных минеральных и органических кислот, иммобилизованных на силикагеле. Показана возможность реализации как металлсодержащих, так и безметалльных композиций. Особое внимание уделено сравнительному

исследованию влияния строения имидазольного катиона, природы аниона и их мольного соотношения (в частности, в системах с фосфорномолибденовой кислотой) на стабильность гетерополианионов, брэнстедовскую кислотность, распределение активной фазы на поверхности носителя и, как следствие, на эффективность окисления различных гетероатомных субстратов, включая смеси S- и N-соединений. Показано, что варьирование соотношения фосфорномолибденовой кислоты и ионного производного позволяет оптимизировать каталитические системы, в том числе, за счет частичной деструкции гетерополиокислоты, приводящей к формированию наиболее активных центров и обеспечивающей высокую степень удаления субстратов.

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. 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 автором изучаемых процессов и явлений. Высокий научный и методический уровень проведенного исследования не оставляет сомнений в его **достоверности.**

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

1. Учитывая, что предлагаемые процессы позиционируются как средне- и крупнотоннажные, возникает вопрос о технической стороне синтеза таких каталитических композиций. Могут ли подобные системы быть синтезированы в необходимом количестве с использованием доступных реагентов? Имеются ли в стране достаточные мощности для получения пероксида водорода?

2. Проводились ли структурные исследования катализаторов после опытов? Как изменялись общие количественные характеристики содержания

молибдена и соединений имидазолия на поверхности и в объеме? В какой степени изменяется дисперсность частиц, определяющих активный центр катализатора, происходит ли их агрегация, миграция по поверхности носителя?

3. В работе часто используется значительный избыток водного раствора пероксида водорода. Можно ли предложить более рациональные условия его применения? Как предполагается осуществить гетерофазный процесс в реальных условиях, учитывая незначительное содержание N, S-соединений в нефти?

4. При исследовании каталитической активности полученных композиций автор использует модельные соединения азота и серы, контролируя степень их удаления. В то же время ничего не говорится о продуктах окисления, а ведь их может быть достаточно много. Неясна стехиометрия реакций окисления, нет данных о материальном балансе.

5. Что происходит с удельной поверхностью катализатора в ходе окисления? Какая структура пор силикагеля наиболее предпочтительна? Представляет интерес сопоставление значений удельной поверхности носителя и катализаторов. Как объяснить значительную разницу в степени конверсии субстрата от его строения? Можно ли оценить вклад электронного и стерического факторов?

6. Автор утверждает, что испытания активности катализаторов проходили при кинетическом контроле. Проводились ли специальные эксперименты, подтверждающие это утверждение? Также отсутствуют данные о скорости протекания нежелательной побочной реакции – разложения пероксида водорода. 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.

Аннотация и публикации в изданиях, входящих в перечень ВАК, индексированных в Scopus и/или Web of Science, полностью соответствуют 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 Горбунова В.С. является законченной научно-квалификационной работой, а задачи, связанные с проблемой разработки и исследования новых гетерогенных катализаторов окисления углеводородов, которые были решены в ходе проведенного исследования, несомненно, имеют важное значение для развития гетерогенного катализа.

Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода в соответствии с критериями, определёнными пп 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова. Содержание диссертации соответствует специальности 1.4.14 Кинетика и катализ (химические науки), а именно следующим ее направлениям: п. 3 «Поиск и разработка новых катализаторов и каталитических композиций, усовершенствование существующих катализаторов для проведения новых химических реакций, ускорения известных реакций и повышения их селективности», п. 5 «Научные основы приготовления катализаторов. Строение и физикохимические свойства катализаторов <...>», п. 6 «Разработка новых и усовершенствование существующих каталитических процессов и технологий. 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:

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 15.06.2026

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.