Рецензия на диссертационную работу Бәкіровой Ботагөз Санатқызы «Каталитические превращения олефинов», представленную на соискание степени доктора философии PhD по специальности 6D073900 – «Нефтехимия»

1. Актуальность темы исследования и ее связь с общенаучными и общегосударственными программами (запросами практики и развития науки и техники).

Открытие каталитических систем, основанных на комплексах палладия, и процесса окисления олефинов до альдегидов и кетонов (Вакер процесс) и до ацеталей, кеталей и енольных эфиров в растворах $PdCl_2$ и $CuCl_2$ стимулируют исследования, направленные на модифицирование каталитических систем и условий окисления для повышения скорости и селективности реакций по синтезу кетонов из высших α-олефинов и циклоолефинов. Недостатками известных по литературе процессов является их высокая энергоёмкость и использование дорогостоящих реагентов.

Развитие исследований в области двухфазного гомогенного катализа инициируется необходимостью поиска и разработки новых катализаторов для процессов органического и тонкого органического синтеза, изучения кинетических закономерностей и механизмов формирования и функционирования активных в окислении непредельных соединений с участием новых палладий-полимер комплексов в качестве катализаторов и со-катализаторов.

Таким образом, актуальность темы диссертационного исследования не вызывает сомнений.

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

К числу наиболее значимых результатов диссертационной работы относятся:

1. Синтезированы новые полимерметаллические соединения на основе хлоридов палладия(II), меди(II), железа(III) и поливинилпирролидона, выход которых составляет 96,8 – 97%.
2. Определены оптимальные условия окисления октена-1 до кетона кислородом и неорганическими окислителями в присутствии $PdCl_2$ – ПВП в качестве катализатора, $CuCl_2$ – ПВП, $FeCl_3$ – ПВП в качестве со-катализаторов водно-органических средах в интервале температур 60°С - 80°С;
3. Рассчитаны кинетические параметры (энергия активации, константа скорости. энтропия) процесса окисления алкена, которые свидетельствуют о координационном механизме окисления октена – 1 кислородом в ДМСО – H_2O и ДМФА – H_2O присутствии биметаллических катализаторов.

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

Высокая степень обоснованности и достоверности каждого научного результата, выводов и заключений, сформулированных в диссертации, определяются:

- грамотной постановкой цели диссертационного исследования и выбором задач, решение которых обеспечивает достижение поставленной цели;
- адекватным выбором современных методов исследований, направленных на решение поставленных задач (СЭМ, ИК, масс-спектроскопия и др.);
- согласованием данных физико-химических методов, использованных для характеристики исследуемых катализаторов и процесса окисления непредельного соединения;
- адекватной интерпретацией полученных результатов на основе современных воззрений в области гомогенного катализа.

4. Степень новизны каждого научного результата (положения), выводов и заключений соискателя, сформулированных в диссертации.

Результаты диссертационной работы, приведенные в разделе 2 настоящего отзыва, обладают значительной степенью новизны. К таковым можно отнести использование полимерметаллических комплексов в качестве катализаторов в реакций окисления октена-1 до октанона-2 в мягких условиях, которые имеют высокую значимость в современной промышленности. Авторами впервые показана возможность получения полимерметаллических комплексов на основе хлоридных соединений Pd(II), Cu(II), Fe(III) и поливинилпирролидона и исследованы их каталитические свойства, такие как активность, селективность и стабильность в процессе окисления высшего алкена до кетона кислородом и неорганическими окислителями.

5. Оценка внутреннего единства полученных результатов.

В целом, представляемая работа посвящена синтезу и исследованию каталитических характеристик хлорида палладия(II) - ПВП, хлорида меди(II) – ПВП и хлорида железа(III) - ПВП. Показано, что полученные соединения могут использоваться в качестве катализаторов в окислительных процессах с участием ненасыщенного углеводорода.

Результаты проведенных исследований соответствуют цели и задачам работы, вытекают логично из этапов исследования. Внутреннее единство полученных результатов обусловлено поставленной целью диссертационной работы, выбранными методиками, последовательным изложением и научно-обоснованной интерпретацией материала. Все разделы диссертационной работы логично взаимосвязаны, выводы с исчерпывающей полнотой отражают основные результаты проведенного исследования. Все экспериментальные результаты подкреплены физико-химическими исследованиями.

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

Данная работа является научным исследованием, в котором решаются как теоретические, так и прикладные задачи. Найденные кинетические и активационные параметры реакций окисления октена-1 до октанона-2 в водно-органических средах в мягких условиях в присутствии смешанных каталитических систем на основе хлоридов палладия(II), меди(II), железа(III) и ПВП представляют значительный теоретический интерес, так как способствуют более глубокому пониманию процессов при гомогенных реакциях.

Практическая значимость данной диссертационной работы заключается в возможности использования результатов исследований для получения указанных материалов с заданными свойствами. Кроме того, синтезированные полимерметаллические комплексы могут найти применение в качестве катализаторов, обладающих совокупностью свойств гомогенных и гетерогенных катализаторов.

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

По теме диссертации опубликовано 13 научных работ, из них - 3 статьи в журнале, рекомендованных Комитетом по контролю в сфере образования и науки Республики Казахстан, 1 статья - в рейтинговых журналах с индексом цитируемости, 8 тезисов докладов - в материалах международных конференций, а также получен один Казахстанский патент на изобретение «Способ получения ортофосфорной кислоты» (№2283).

8. Соответствие аннотации (автореферата) содержанию диссертации.

Аннотация полностью соответствует содержанию диссертации и отражает основные полученные результаты диссертационной работы.

9. Недостатки по содержанию и оформлению диссертации.

По диссертационной работе можно сделать следующие замечания:

1) Название диссертационной работы общее и не отражает основное содержание работы;

2) Для единообразия в работе размерности для температур необходимо было применять либо «^{o}C», либо «К»;

3) В третьем разделе работы "Результатаы и обсуждение" в подразделе 3.1 результаты на рисунке 29 представлены в не лучшем виде по оформлению и обсуждаются на одно предложение текста;

4) Ряд рисунков представлены с переходом на 2-ую страницу, а именно с 67 до 72 страницы рисунки под номером 37 по 51, а также с 79 страницы по 83 представлены рисунки с 54 до 66 без описания, что затрудняет восприятие результатов. Рекомендуется либо объединить рисунки, либо сократить. Это же замечание касается и таблиц 6, 7, 8 и 9.

5) В экспериментальной части работы приводятся данные, что основным продуктом реакции в большинстве опытов является октанон-2 с выходом 60-92%. Какие еще продукты образуются в реакций окисления октена-1 на разработанных катализаторах?

6) Представлен большой материал по проведенной работе и испытаниям разработанных катализаторов, но взаимосвязь их активности исследована с помощью методов ИК спектроскопии и СЭМ. По-видимому, следовало бы использовать и другие физико-химические методы исследования.

7) Нет никаких данных по стабильности катализаторов. Сколько времени они могут работать без существенной потери активности? Почему не рассчитана активность катализаторов.

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

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

Считаю, что диссертационная работа Бәкіровой Ботагөз Санатқызы «Каталитические превращения олефинов», представленная на соискание ученой степени доктора философии PhD по специальности 6D073900 – «Нефтехимия», по актуальности, научной новизне, теоретической и практической значимости полученных результатов соответствует требованиям «Правил присуждения ученых степеней» Комитета по контролю в сфере образования и науки МОН Республики Казахстан, а ее автор заслуживает присуждения степени доктора философии PhD по специальности 6D073900 – «Нефтехимия».

Ведущий научный сотрудник сектора окислительного катализа, АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского»,
кандидат химических наук **Т.С.Байжуманова**

Ученый секретарь
А. Ксир Искаковой Ф.С.