РЕЦЕНЗИЯ
официального рецензента на диссертационную работу Бәкіровой Ботагөз Санатқызы на тему «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)

Катализаторы являются ключевым звеном во многих промышленных процессах (гидроформилирование, гидрогенизация, димеризация, олигомеризация, полимеризация непредельных соединений). Гетерогенные катализаторы, используемые в промышленности, стабильны, легко отделяемы от продуктов реакции, обладают низкой селективностью и активностью, реакции в их присутствии идут, как правило, в достаточно жестких условиях. Гомогенные катализаторы, используемые в лабораторной практике, проявляют высокую активность в большинстве реакций. Их селективность легко контролировать, благодаря большому разнообразию органических лигандов. Их недостатками, в свою очередь, являются высокая стоимость, сложность синтеза и низкая стабильность, последняя делает невозможным или сильно затрудняет повторное использование. Поэтому приоритетным направлением является создание систем, обладающих совокупностью свойств гетерогенных и гомогенных катализаторов. Решение данной задачи можно найти в металлокомплексном катализе, где в качестве катализаторов используют соединения переходных металлов. Полимерметаллические комплексы, состоящие из полимерного лиганда и иона – металла комплексообразователя, характеризуются высокой активностью, селективностью, мягкими условиями функционирования, доступностью, стабильностью. Хорошая растворимость во многих органических и водных средах даёт возможность отделить продукты от катализаторов и определить механизм прохождения процесса и его закономерности.

Таким образом, актуальность диссертационной работы обусловлена востребованностью новых материалов, обладающих свойствами гомогенных и гетерогенных катализаторов, именно, активностью, селективностью и стабильностью. Диссертационная работа выполнялась в рамках проектов, финансируемых МОН РК: 3662/ГФ4 «Разработка каталитических процессов окисления и гидрогенизации с целью получения органических соединений из жёлтого фосфора, спиртов и ненасыщенных углеводородов» (№ госрегистрации 0115РК01013, 2015-2017 гг.); 3444/ГФ4 «Разработка научных основ получения фосфорсодержащих соединений на основе техногенного минерального сырья» (№ госрегистрации 0115РК00515, 2015-2017 гг.).

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

В работе получены следующие наиболее значимые научные результаты:

1) разработаны полимерметаллические катализаторы на основе хлоридов палладия(II), меди(II), железа(III) и установлены их состав и структура физико-химическими методами исследования и анализа;

2) установлены закономерности реакции окисления октена-1 неорганическими окислителями (KIO_4, $NaBrO_3$, $Na_2S_2O_8$, $K_2S_2O_8$) и кислородом в присутствии смешанных катализаторов на основе полимерного лиганда – поливинилпирролидона и хлоридов палладия(II), меди(II), железа(III) в водно-органических растворах ДМСО-H_2O и ДМФА-H_2O;

3) определены кинетические параметры реакции окисления октена-1 кислородом в присутствии смешанных катализаторов в водно-органических растворах ДМСО-H_2O и ДМФА-H_2O;

4) установлено влияние температуры и концентрации реагентов и катализаторов на скорость реакций окисления октена-1 кислородом в мягких условиях в присутствии катализатора $PdCl_2$ – ПВП и со-катализаторов $CuCl_2$ – ПВП, $FeCl_3$ – ПВП;

5) определена стабильность разработанных каталитических систем.

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

Степень обоснованности и достоверности каждого научного результата, выводов и заключений, сформулированных в диссертации, определяется использованием современных методов исследований (потенциометрия, кондуктометрия, ИК-спектроскопия, хромато-масс-спектрометрия, электронная микроскопия), направленных на решение поставленных в диссертации задач. Интерпретация полученных результатов на основе современных теорий в области гомогенного катализа, позволяют судить о высокой степени обоснованности выводов диссертационной работы.

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

Степень новизны каждого научного результата и выводов, сформулированных в диссертации, подтверждается тем, что соискателем впервые синтезированы и охарактеризованы новые полимерметаллические комплексы на основе хлоридов палладия(II), меди(II), железа(III) и поливинилпирролидона, определены их оптимальные мольные соотношения и рассчитаны термодинамические характеристики (энергия Гиббса, энтальпия, энтропия, константы устойчивости). Синтезированные комплексы были впервые испытаны в качестве катализатора и со-катализаторов в реакции окисления октена-1 до октанона-2 кислородом и неорганическими окислителями в ДМСО – H_2O и ДМФА – H_2O в интервале температур 60-80°С.

5. Оценка внутреннего единства полученных результатов.

Полученные результаты исследований и их интерпретация объединены единой целью изучения каталитической активности смешанных каталитических

систем $PdCl_2$(ПВП)-сокатализатор в реакции окисления октена-1 кислородом в водно-органических средах в мягких условиях. Данные по активности катализаторов рассмотрены в комплексе с результатами физико-химических характеристик катализаторов и хроматографическим анализом продуктов реакции. Все разделы диссертационной работы логично взаимосвязаны, выводы полностью отражают основные результаты проведенного исследования. Результаты работы соответствуют ее цели, задачам и логично вытекают из этапов исследования.

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

Синтезированные комплексы на основе хлоридов палладия(II), меди(II), железа(III), модифицированные ПВП рекомендуются для проведения реакции окисления октена-1 кислородом и неорганическими окислителями в водно-органических растворах. Определены кинетические и активационные параметры реакции, найдены оптимальные условия окисления октена-1 кислородом. Разработанные смешанные каталитические системы $PdCl_2$(ПВП)-со-катализатор, благодаря высокой скорости и селективности, могут быть использованы для синтеза кислородсодержащих соединений в мягких условиях.

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

Результаты работы опубликованы в 13 научных трудах, в том числе 1 статья в журнале с ненулевым импакт-фактором по базам данных Thomson Reuters и Scopus, 3 статьи в журналах, рекомендованных ККСОН, 8 тезисов и материалов докладов международных и республиканских конференций и 1 патент Республики Казахстан.

8. Соответствие аннотации содержанию диссертации.

Аннотация диссертационной работы соответствует ее содержанию, и включает в себя основные полученные результаты.

9. Замечания по содержанию и оформлению диссертации.

По содержанию работы имеются следующие замечания:

1.Предметом исследования докторантом взята реакция окисления октена-1, хотя названия диссертации звучит как «каталитические превращения олефинов», желательно было бы для сравнительной характеристики изучить несколько высших ά –олефинов.

2. Не лучше ли считать оптимальным катализатором для окисления октена -1 монометаллический полимерный комплекс палладия, который проявляет и высокую активность и хорошую стабильность (табл.4, рис.32) в процессе**.** Тем более, по предлагаемому автором механизму окисление октена, на данном катализаторе активная форма палладия легко регенерируется без сокатализатора с помощью окислителя- периодата калия (KIO_4). Тогда как, на

смешанных биметаллических полимерных комплексах окисление олефина, подобно Вакер процессу, идет многостадийно и по сложному механизму.

3. Известно, что при окислении высших олефинов по Вакер процессу в качестве побочных продуктов образуются хлоркетоны за счет хлорирующего действия сокатализатора $CuCl_2$, причем количество хлоркетонов возрастает с повышением концентрации медных солей и кислотности раствора. Не связан ли пониженный выход октанона -2 (в ДМСО-вода 50-84%, в ДМФА-вода 60-92%) с одновременным образованием таких побочных продуктов?

4. Не понятно, одинаково ли хорошо растворимы монометаллические и смешанные биметаллические полимерные комплексы в используемых водно-органических растворителях? Может быть высокая каталитическая активность монометаллического полимерного комплекса палладия связана с его более высокой растворимостью в водно-органическом растворителе?

5.Желательно было бы указать какие программы были использованы при решении и определении систем кинетических уравнений, кинетических и активационных параметров.

6. В тексте диссертации часто встречаются орфографические и стилистические ошибки, которые затрудняют восприятия текста.

Вышеперечисленные замечания носят рекомендательный характер, не снижают актуальности и значимости данного исследования.

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

На основании вышеизложенного, считаю, что диссертационная работа Бәкіровой Ботагөз Санатқызы «Каталитические превращения олефинов», представленная на соискание 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 Бәкірова Ботагөз Санатқызы заслуживает присуждения степени доктора философии PhD по специальности 6D073900 – «Нефтехимия» за разработку полимер-металлических катализаторов реакции окисления октена-1.

Доктор химических наук,
профессор КазНИТУ
им. К.И.Сатпаева **Б.С. Селенова**

Қазақстан Республикасы Білім және ғылым министрлігі «К.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық университеті» коммерциялық емес акционерлік қоғамы
Қызметкерлермен жұмыс бөлімі