РЕЦЕНЗИЯ
на диссертацию Смагуловой Индиры Аскаркызы по теме:
«Окислительные реакции, катализируемые комплексами металл-полимер»,
представленную на соискание степени доктора философии (PhD)
по специальности «6D073900 – Нефтехимия»

Диссертационная работа Смагуловой Индиры посвящена исследованию научных основ процессов каталитического окисления органических соединений (октена-1 и спиртов) в присутствии комплексов металл-полимер в мягких условиях с целью получения практически важных кислородсодержащих соединений.

Актуальность темы исследования

Исследование взаимодействий ионов металлов с полимерами в растворах является актуальной задачей, решение которой позволит не только углубить знания о реакциях в растворах, но и найти новые решения некоторых технических проблем, таких, например, как повышение эффективности очистки вод от ионов металлов, создание новых сенсоров или биомедицинских диагностических меток и активных катализаторов. Свойства таких систем во многом определяются взаимодействием между ионами и полимером в водных растворах, которое включает в себя гидратацию ионов и макромолекул полимера, комплексообразование, электростатическое взаимодействие.

Научные результаты в рамках требований к диссертациям

1. Установлены составы ПМК ПЭГ с хлоридами палладия(II), меди(II) и железа(III). Из кривых титрования были найдены оптимальные мольные соотношение реагентов (k = $[Me^{n+}]$:[ПЭГ]). Для систем Pd^{2+}–ПЭГ и Fe^{3+}–ПЭГ соотношение $[Me^{n+}]$:[ПЭГ] составило 1:4 и для Cu^{2+}–ПЭГ равнялось 1:2. Рост электропроводности обусловлен выделившимися ионами H^+ в ходе реакции между ПЭГ с ионами меди(II), палладия(II) и железа(III). Рассчитанные термодинамические параметры (энергии Гиббса, энтальпии и энтропии) для систем Cu^{2+}–ПЭГ и Cu^{2+}–ПВП свидетельствуют о протекании процесса комплексообразования между ионами металлов и полимерного лиганда. С повышением температуры стабильность комплексов снижается.

2. Проведено окисление октена-1 в водно-органических растворах в присутствии каталитической системы основе палладия и полиэтиленгликоля неорганическими окислителями ($NaBrO_3$, $K_2S_2O_8$) в анаэробных условиях в диметилсульфоксиде в мягких условиях в непроточном реакторе. Продукт реакции представляет собой октанон-2, полученный с выходом (62–81 %) и охарактеризован газовой хроматографией и масс-спектрометрией. Установлено, что катализаторы могут проводить пять последовательных циклов без существенной потери каталитической эффективности. Процесс окисления октена-1 протекает по окислительно-восстановительному механизму и состоит из двух ключевых этапов.

3. Проведено окисление октена-1 в водно-органических растворах в присутствии каталитической системы Pd(II)(ПВП)–$NaNO_2$ при 70 ºС в мягких условиях в непроточном реакторе. Конверсия октена-1 зависит, также как и выход октанона-2, зависят от условий процесса и составила 3–26%. Было изучено влияние природы растворителя на стабильность каталитической системы и скорость процесса температуры при оптимальном составе каталитической системы [Pd(II)(ПВП)]:[$NaNO_2$]:[C_8H_{16}] = 1:(5–10):(22,3–44,5). Установлено, что один и тот же каталитический раствор может окислить 2-3 последовательные порции октена-1 с практически одинаковой скоростью.

4. Проведено селективное окисление алифатических спиртов с хорошими выходами в мягких условиях в лабораторных условиях в присутствии биокаталитической системы на основе каталазы, иммобилизованной в криогель р(АПТАХ-*со*-АМПС), в проточном и непроточном реакторах. Конверсия этанола в ацетальдегид в проточном каталитическом

реакторе достигает 91,8%, изо-пропанола в ацетон 87,6%, н-бутанола в бутиральдегид 80% при 20 °С и атмосферном давлении. Найдены следующие оптимальные условия окисления этанола и изо-пропанола пероксидом водорода: Т = 10–20 °С, pH = 6,4–6,9, [спирт]:[H_2O_2] = 50:50 об.%. Определены кинетические (K_m = 4.0 М, $\upsilon_{max} = 5 \cdot 10^{-2}$ моль/(л·мин)) и активационные параметры ($E_{акт}$ = −7,31 кДж/моль, $\Delta S‡$ = −250,0−(−246,01) Дж/(моль·град)) процесса окисления этанола. Величина TOF для проточного каталитического реактора в 6 раз выше, чем для лабораторного непроточного реактора периодического действия. Предложены механизмы окисления спиртов иммобилизованной в криогель каталазой в присутствии пероксида водорода, кислорода и воздуха.

Степень обоснованности и достоверности результатов, выводов и заключения, сформулированных в диссертации

Результаты, выводы и заключения, сформулированные в диссертационной работе, обоснованы использованием комплекса современных физико-химических методов анализа и хорошей корреляцией с литературными сведениями. Все полученные образцы катализаторов и результаты реакции окисления охарактеризованы, а результаты исследований подробно обсуждены в работе и опубликованы в рецензируемых журналах.

Степень новизны каждого научного результата, выводов и заключения соискателя, сформулированных в диссертации

Научные положения и результаты, выносимые на защиту, получены и сформулированы автором лично и впервые. Научная новизна заключалась в синтезе катализаторов на основе иммобилизованной каталазы в матрицу амфотерного криогеля [АПТАХ]-[АМПС] для окисления спиртов (этанола, изо-пропанола, бутанола) в водно-органических средах и изучении окисления октена-1 неорганическими окислителями ($NaBrO_3$, $K_2S_2O_8$) в анаэробных условиях в ДМСО в мягких условиях в присутствии комплекса на основе палладия и ПЭГ в лабораторных условиях в реакторе непроточного традиционного типа в водно-органических растворах в мягких условиях, рассчитаны кинетические, термодинамические параметры и представлены гипотетические механизмы процессов окисления.

Оценка внутреннего единства полученных результатов.

В диссертационной работе использован логический подход к решению поставленных задач, анализу и интерпретации полученных данных синтеза каталитических систем металл-полимер, их состава и структуры, а также их каталитической активности в реакциях окисления октена-1 и алифатических спиртов в реакторах проточного и традиционного типа в мягких условиях. Такой системный подход свидетельствует о внутреннем единстве результатов, полученных в работе.

Направленность полученных результатов на решение соответствующей актуальной проблемы.

Исследование взаимодействий ионов металлов с полимерами в растворах является актуальной задачей, решение которой позволит не только углубить знания о реакциях в растворах, но и найти новые решения некоторых технических проблем, таких, например, как повышение эффективности очистки вод от ионов металлов, создание новых сенсоров или биомедицинских диагностических меток и активных катализаторов. Свойства таких систем во многом определяются взаимодействием между ионами и полимером в водных растворах, которое включает в себя гидратацию ионов и макромолекул полимера, комплексообразование, электростатическое взаимодействие.

Подтверждение опубликования основных положений, результатов, выводов и заключения диссертации.

По результатам проведённых исследований по теме диссертационной работы было опубликовано в соавторстве 18 научных трудов, в том числе: 3 статьи, из списка, рекомендованного ККСОН МОН РК; 4 статьи в международных научных изданиях, входящих в базу данных компаний Scopus и Thomson Reuters; 11 материалов и тезисов в международных,

республиканских научных симпозиумов и конференций (из них 7 – в материалах зарубежных конференций).

Недостатки по содержанию и оформлению диссертации. Несмотря на имеющиеся многочисленные достоинства работы, в ней обнаруживаются и некоторые недостатки. В качестве замечаний отмечу следующее:

1. В чём основное преимущество изученных вами каталитических систем металл-полимер для окисления октена-1 по сравнению с известными процессами?
2. По какому механизму протекает процесс окисления октена-1 кислородом в присутствии смешанного катализатора Pd(II)(ПВП)-$NaNO_2$?
3. Чем объясняется снижение конверсии н-бутанола в бутиральдегид 80% при 20 °С и атмосферном давлении по сравнению с конверсиями этанола в ацетальдегид и изо-пропанола до ацетона в проточном каталитическом реакторе?
4. Чем обусловлен выбор амфотерного криогеля [АПТАХ]-[АМПС] в качестве матрицы для иммобилизации каталазы? Какими учёными был использован данный криогель в качестве матрицы?
5. Для чего были разработаны каталитические системы по окислению октена-1?

Указанные замечания не отражаются на общей положительной оценке диссертационной работы, легко устранимы и не снижают достоинства диссертационной работы Смагуловой И.А.

Соответствие содержания диссертации в рамках Правил присуждения ученых степеней.

Диссертационная работа PhD-докторанта Смагуловой И.А. по теме «Окислительные реакции, катализируемые комплексами металл-полимер» представляет собой завершенный квалифицированную научную работу. Поставленные цели и задачи, научная новизна, практическая и теоретическая значимость, полученные результаты, полностью соответствует требованиям, предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени доктора философии (PhD) по специальности «6D073900 – Нефтехимия» и может быть рекомендована к защите.

Рецензент

Старший преподаватель
кафедры физической химии катализа
и нефтехимии КазНУ им. аль-Фараби, к.х.н. Василина Г.К.

ХИМИЯ ЖӘНЕ ХИМИЯЛЫҚ ТЕХНОЛОГИЯ ФАКУЛЬТЕТІ

ПОДПИСЬ ЗАВЕРЯЮ