

“УТВЕРЖДАЮ”

Проректор по научной и
инновационной деятельности
ТвГТУ

доктор экономических наук,

сор А. А. Артемьев



“ 05 сентября 2024 г.”

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертация на тему: «Синтез палладиевых катализаторов реакций кросс-сочетания с применением в качестве носителей пористых аморфных ароматических полимеров» по научной специальности 1.4.14 – Кинетика и катализ на соискание ученой степени кандидата химических наук выполнена на кафедре биотехнологии, химии и стандартизации Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тверской государственной технической университет».

В процессе подготовки диссертации Бахвалова Елена Сергеевна, «24» июля 1995 года рождения, с 1 октября 2019 г. по 30 сентября 2023 г. была аспирантом Регионального технологического центра Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тверской государственной университет». Работает специалистом по учебно-методической работе с 2 мая 2023 г., а с 3 сентября 2024 г. преподавателем кафедры биотехнологии, химии и стандартизации Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тверской государственной технической университет».

Документы о сдаче кандидатских экзаменов выданы Федеральным государственным бюджетным образовательным учреждением высшего образования «Тверской государственной университет» в 2023 году и Федеральным государственным бюджетным образовательным учреждением высшего образования «Тверской государственной технической университет» в 2024 году. Диплом об окончании аспирантуры выдан Федеральным государственным бюджетным образовательным учреждением высшего образования «Тверской государственной университет» в 2023 году.

Научный руководитель к.х.н., доцент, доцент кафедры биотехнологии, химии и стандартизации Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тверской государственной технической университет» Никошвили Линда Жановна.

По результатам рассмотрения диссертации Бахваловой Елены Сергеевны на тему: «Синтез палладиевых катализаторов реакций кросс-сочетания с применением в качестве носителей пористых аморфных ароматических полимеров» принято следующее заключение.

Актуальность темы диссертационной работы обусловлена тем, что, несмотря на большое количество исследований в области реакций кросс-сочетания и многообразии существующих каталитических систем, вопрос увеличения активности и стабильности катализаторов для промышленно значимых палладий-катализируемых реакций кросс-сочетания все ещё остается открытым. Свойства гетерогенных катализаторов зависят от ряда параметров, например, состава и строения активных центров, однако не малый вклад вносит природа носителя и его структура. Преимуществом аморфных пористых полимерных носителей является простота их синтеза, а также возможность варьирования блоков мономеров, для получения полимеров с заданными свойствами для конкретной каталитической реакции.

Научная новизна заключается в следующем: путем одностадийной сшивки реакцией Фриделя-Крафтса из ряда мономеров синтезированы пористые аморфные ароматические полимеры и изучены их свойства, также проведено нитрование и сульфирование полимеров на основе нафталина с целью синтеза полимерных матриц, содержащих функциональные группы. Получены данные о влиянии функциональных групп на пористость полимеров, смачиваемость выбранными растворителями, стабильность, распределение палладия в полимерной матрице. Получены данные по активности и стабильности новых палладий содержащих каталитических систем на основе синтезированных полимеров в реакциях кросс-сочетания Сузуки, Соногаширы и Хека. Для реакций Сузуки и Соногаширы впервые установлено, что активность, проходит через максимум, соответствующий среднему диаметру НЧ 10 нм. Впервые проведено исследование поведения безлигандного катализатора на основе ацетата палладия или НЧ Pd^0 , стабилизированных в «порах» сульфированного аморфного ароматического полимера на основе нафталина, в реакции кросс-сочетания Сузуки в условиях конкурирующих субстратов. Показано, что остановку превращения менее активного субстрата можно предотвратить путем внесения добавок солей натрия, которые, вероятно, способны ускорять стадию трансметаллирования.

Практическая ценность работы состоит в предложенном способе приготовления каталитических систем с применением аморфных пористых полимерных носителей, который может найти свое применение в создании катализаторов не только для реакций кросс-сочетания, но и других процессов.

Работа характеризуется логичностью построения, аргументированностью основных научных положений и выводов, а также четкостью изложения.

Основные положения диссертации получили полное отражение в 5 публикациях в рецензируемых изданиях, из них 4 статьи в журналах, индексируемых в международных базах данных.

Публикации, в изданиях, индексируемых в международных базах данных:

1. Бахвалова Е.С., Быков А.В., Никошвили Л.Ж., Киви Л.Л. Влияние природы галогена на адсорбционную способность арилгалогенидов на кластерах палладия // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2021. № 13. С. 646-654.

2. Sapunov V.N., Nikoshvili L.Z., Bakhvalova E.S., Sulman M.G., Matveeva V.G. Kinetic Aspects of Suzuki Cross-Coupling Using Ligandless Pd Nanoparticles Embedded in Aromatic Polymeric Matrix // Processes. 2023. 11. P. 878.

3. Bakhvalova E.S., Bykov A.V., Markova M.E., Lugovoy Yu.V., Sidorov A.I., Molchanov V.P., Sulman M.G., Kiwi-Minsker L., Nikoshvili L.Z. Naphthalene-Based Polymers as Catalytic Supports for Suzuki Cross-Coupling // Molecules. 2023. Vol. 28, No. 13. P. 4938.

4. Bakhvalova E.S., Mavrenkova N.A., Bykov A.V., Nikoshvili L.Zh. Ligand-Free Polymeric Catalysts for Suzuki, Sonogashira and Heck Cross-Coupling Reactions: Influence of Support Hydrophobicity // Chemical engineering transactions Vol. 111. 2024 (принято в печать).

Публикации, в рецензируемых изданиях:

1. Бахвалова Е.С., Мавренкова Н.А., Баржеев А.Д., Никошвили Л.Ж. Влияние размеров наночастиц палладия, сформированных в порах ароматических полимеров на основе нафталина, на протекание реакций кросс-сочетания // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия. 2023. № 4 (54). С. 37-46.

Результаты диссертации представлены на 12 международных и всероссийских конференциях.

Публичные доклады на международных научных мероприятиях:

1. VII International scientific school-conference for young scientists «Catalysis: from science to industry» (Россия, Томск, 2022);

2. The 8th Asian Symposium on Advanced Materials (ASAM-8) (Россия, Новосибирск, 2023);

3. II International scientific conference «Catalysis for a Sustainable World» (Россия, Москва, 2023);

4. XIII международная научная конференция «Химическая термодинамика и кинетика» (Россия, Великий Новгород, 2023);

5. XXVII Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием) (Россия, Нижний Новгород, 2024);

6. XIV Всероссийская научная конференция с международным участием «Химическая термодинамика и кинетика» (Россия, Тверь, 2024);

7. XII Международная конференция «Механизмы каталитических реакций» (Россия, Владимир, 2024);

8. XXIV International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (Россия, Иваново, 2024).

Публичные доклады на всероссийских научных мероприятиях:

1. Всероссийская научно-техническая конференция студентов и молодых ученых «XXVIII Каргинские чтения» (Россия, Тверь, 2022);

2. Всероссийская научно-техническая конференция студентов и молодых ученых «XXIX Каргинские чтения» (Россия, Тверь, 2023);

3. VII Всероссийская научная молодежная школа-конференция «Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии» (Россия, Омск, 2023);

4. VII всероссийская научная конференция «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов» (Россия, Суздаль, 2023).

По тематике, методам исследования, предложенным новым научным положениям диссертация соответствует паспорту специальности научных работников 1.4.14 – Кинетика и катализ в части. 2. Установление механизма действия катализаторов. Изучение элементарных стадий и кинетических закономерностей протекания гомогенных, гетерогенных и ферментативных каталитических превращений. Исследование природы каталитического действия и промежуточных соединений реагентов с катализатором с использованием химических, физических, квантово-химических и других методов исследования., 3. Поиск и разработка новых катализаторов и каталитических композиций, усовершенствование существующих катализаторов для проведения новых химических реакций, ускорения известных реакций и повышения их селективности., 5. Научные основы приготовления катализаторов. Строение и физикохимические свойства катализаторов. Разработка и усовершенствование промышленных катализаторов, методов их производства и оптимального использования в каталитических процессах.

Автореферат отражает основное содержание диссертации.

Диссертация Бахваловой Е.С. является завершенной научно-квалификационной работой, содержащей результаты, полученные на основании исследований, проведенных на высоком научном и техническом уровне с применением современных методов исследования. Научные положения, выводы и рекомендации, сформулированные автором, теоретически обоснованы и не вызывают сомнений. Представленные в работе результаты принадлежат Бахваловой Е.С., они оригинальны, достоверны и отличаются научной новизной и практической значимостью.

С учетом научной зрелости автора, актуальности, научной новизны и практической значимости работы, а также ее соответствия требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней», предъявляемым к подобным работам, диссертация на тему: «Синтез палладиевых катализаторов реакций кросс-сочетания с применением в качестве носителей пористых аморфных ароматических полимеров» рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14 – Кинетика и катализ.

Диссертация рассмотрена на заседании кафедры биотехнологии, химии и стандартизации Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тверской государственный технический университет», состоявшемся «5» сентября 2024 года, протокол №2. В обсуждении приняли участие: профессор Косивцов Ю.Ю.; д.х.н., профессор Матвеева В.Г.; д.т.н., д.х.н., профессор Долуда В.Ю.; заведующий кафедрой БХС, д.х.н., профессор Сульман М.Г.

Принимало участие в голосовании 32 человека. Результаты голосования: «За» - 32 человека, «Против» - нет, воздержались - нет, протокол № 2 от «5» сентября 2024 г.

Председатель заседания:
Заведующий кафедрой БХС
д.х.н., профессор



М.Г. Сульман

Секретарь заседания



Г.Н. Демиденко


Сульман М.Г.
СЕКРЕТАРЬ
Ученый секретарь Совета
Тверского государственного
технического университета