

## РЕЦЕНЗІЯ

на дисертаційну роботу

Гес Наталії Леонідівни на тему «КОНВЕРСІЯ ФРУКТОЗИ ДО АЛКІЛЛАКТАТІВ ТА ЛЕВУЛІНОВОЇ КИСЛОТИ НА  $\text{SnO}_2$ -ВМІСНИХ КАТАЛІЗАТОРАХ» представлену на здобуття ступеня доктора філософії в галузі знань 10-Природничі науки за спеціальністю 102 – Хімія

### Актуальність теми дисертації.

Дисертаційна робота присвячена вельми актуальній темі, а саме розробці ефективних каталізаторів на основі  $\text{SnO}_2$ -вмісних сполук для перетворення фруктози в алкіллактати та левулінову кислоту. Наразі в промисловості алкіллактати та левулінову кислоту одержують в присутності мінеральних кислот як каталізаторів, які є екологічно небезпечними. В останні десятиліття вуглеводи вважають основним відновлювальним джерелом цінної сировини для сталого розвитку хімічної промисловості. Одними з основних продуктів каталітичної конверсії вуглеводів є такі "базові" хімікати, як молочна кислота та її естери та левулінова кислота. Актуальним також є пошук нових сильнокислотних змішаних оксидів, які здатні каталізувати ряд реакцій дегідратації-регідратації фруктози з одержанням левулінової кислоти. Таким чином, в залежності від кислотних характеристик каталізатора і умов проведення процесу, перетворення моноцукрів може бути спрямоване на селективне одержання цільового продукту.

### Оцінка обґрунтованості наукових результатів дисертації, їх достовірності та новизни.

Наукові положення та висновки, сформульовані в дисертаційній роботі, теоретично обґрунтовані та підтверджені результатами експериментальних досліджень з використанням низки фізико-хімічних методів.

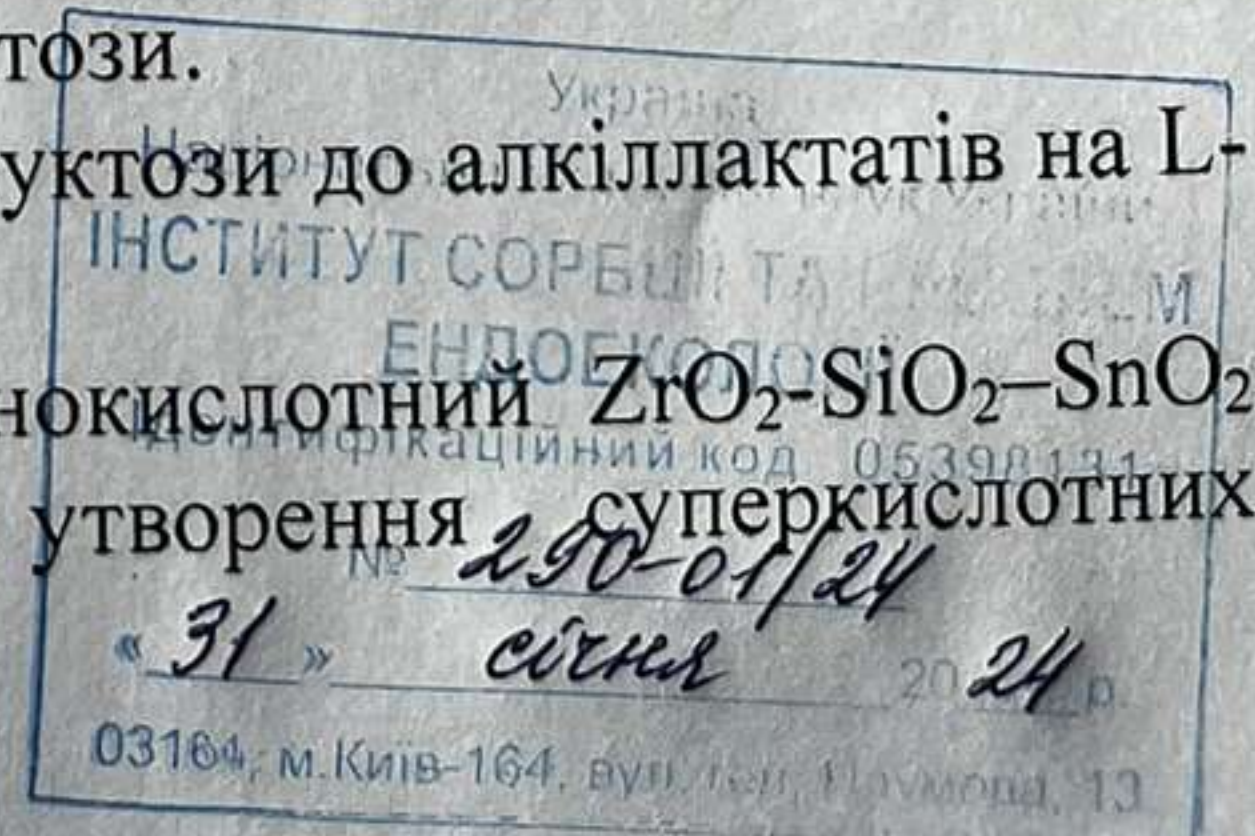
Наукова новизна результатів дисертаційного дослідження полягає в наступному:

1. Запропоновано спосіб одержання алкіллактатів з спиртових розчинів фруктози на розробленому  $\text{SnO}_2$ -вмісному каталізаторі. Показано, що найбільший вихід, 45–50%, за етиллактатом в стаціонарних умовах досягається на  $10\text{SnO}_2\text{-}5\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  каталізаторі з концентрованого 13% розчину фруктози в 98% етанолі за температури 160 °С, 3 год.

2. Знайдено оптимальні умови одержання метиллактату в проточному режимі, а саме: 4.8% розчин фруктози у 80% метанолі, температура 180 °С, тиск 3.0 МПа при навантаженні на  $10\text{SnO}_2\text{-}5\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  каталізатор у 1.5 ммоль  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6/\text{мл}_{\text{кат}}/\text{год}$  (час контакту 11 хв). Ці умови забезпечують вихід метиллактату у 65 моль% при 100% конверсії фруктози.

3. Запропоновано схему перетворення фруктози до алкіллактатів на L-центрах каталізатора.

4. Вперше синтезовано потрійний сильнокислотний  $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-SnO}_2$  оксид та визначено концентраційне поле утворення суперкислотних





( $H_0 = -14.52$ ) центрів при вмісті катіонів  $21 \leq \text{Zr}^{4+} \leq 29$ ,  $60 \leq \text{Si}^{4+} \leq 67$ ,  $11 \leq \text{Sn}^{4+} \leq 20$  ат. %.

5. Запропоновано модель суперкислотних L-центрів потрійного  $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-SnO}_2$  оксиду: суперкислотні центри з  $H_0 = -14.5$  може формувати надлишковий позитивний заряд на координаційно-ненасичених іонах  $\text{Zr}^{4+}$ , а сильні L-центри з  $H_0 = -11.35$  можуть утворювати тетраедрічно координовані іони  $\text{IVSn}^{4+}$ .

6. Показано можливість одержання левулінової та мурашиної кислот на суперкислотному  $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-SnO}_2$  каталізаторі з 20% водного розчину фруктози в стаціонарному режимі. Встановлено, що за знайдених оптимальних умов (180 °C, 3,5 год, співвідношення фруктоза:каталізатор=20:1) вихід левулінової та мурашиної кислот складає 80% та 90% відповідно.

Наукові дослідження були виконані здобувачем згідно з тематичними планами науково-дослідних робіт Інституту сорбції та проблем ендоекології НАН України в рамках бюджетної програми 39НТ-2017 «Каталітична конверсія моноцукрів у хімічні продукти широкого застосування» (№ Держреєстрації 0117U002158) та 46НТ-2022 «Каталітична конверсія вуглеводів у C2-C3 поліоли та естери гідроксикарбонових кислот» (№ Держреєстрації 0122U000237),

#### **Практичне значення одержаних результатів:**

Запропоновано спосіб одержання метиллактату з фруктози на розробленому  $\text{ZnO-SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  каталізаторі. Патент на винахід «Спосіб одержання метиллактату з фруктози».

Отже, в дисертаційній роботі поставлене наукове завдання, а саме розробка стабільних селективних каталізаторів на основі змішаних  $\text{SnO}_2$ -вмісних оксидів для процесу конверсії фруктози до етил- та метиллактатів та левулінової кислоти та пошук оптимальних умов цих реакцій, виконано повністю, здобувач повною мірою оволодів методологією наукової діяльності.

**Оцінка змісту дисертації, її завершеність та дотримання принципів академічної доброчесності.**

За своїм змістом дисертаційна робота здобувача Гес Н.Л. повністю відповідає Стандарту вищої освіти зі спеціальності 102 Хімія та напрямкам досліджень відповідно до освітньої програми Природничі науки.

Дисертаційна робота є завершеною науковою працею і свідчить про наявність особистого внеску здобувача у науковий напрям фізична хімія

Розглянувши звіт подібності за результатами перевірки дисертаційної роботи на текстові співпадіння, можна зробити висновок, що дисертаційна робота Гес Наталії Леонідівни є результатом самостійних досліджень здобувача і не містить елементів фальсифікації, компіляції, фабрикації, плагіату та запозичень. Використані ідеї, результати і тексти інших авторів мають належні посилання на відповідне джерело.

#### **Мова та стиль викладення результатів.**

Дисертаційна робота написана українською мовою.

Дисертація складається з вступу, 4 розділів, висновків, списку літератури та додатку. Загальний обсяг дисертації 161 сторінка.



У вступі обґрунтовано актуальність проведення досліджень, сформульовано мету і основні завдання роботи, описано об'єкт і предмет досліджень, вказано наукову новизну, теоретичне значення і практичну цінність отриманих результатів, а також зазначено особистий внесок здобувача.

У першому розділі проведено критичний аналіз сучасних літературних даних присвячених перетворенню фруктози в алкіллактати та левулінову кислоту, особливо використанню в даних процесах каталізаторів різної природи.

У другому розділі наведено характеристики вихідних речовин, методики синтезу та методи дослідження синтезованих зразків.

Третій розділ присвячено розробці способу одержання  $\text{SnO}_2$ -вмісних каталізаторів для синтезу алкіллактатів з фруктози як поновлювальної сировини простим методом просочення гранульованого  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . За допомогою УФ-Vis спектроскопії встановлено наявність тетраедрично координованих іонів  $\text{IVSn}^{4+}$  на поверхні зразків з 10-20 мас.%  $\text{SnO}_2$ . Знайдено, що допування  $\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  оксидів 5 мас.%  $\text{ZnO}$  дозволяє одержувати зразки з наявними слабкими кислотними ( $H_0 \text{ max} = +3.3$ ) та основними ( $H_{\text{max}} = +7.2$ ) центрами одночасно. Показана можливість одержання етиллактату з високим 50% виходом з концентрованих 13% розчинів фруктози у 98% етанолі на  $20\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  та  $5\text{ZnO}-10\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  каталізаторах при  $160^\circ\text{C}$  в стаціонарному режимі, що може становити практичний інтерес. Досліджено перетворення метанольного розчину фруктози до метиллактату в проточному режимі. Знайдено оптимальні умови проведення реакції, а саме використання 4.8% розчину фруктози у 80% метанолі, температура реакції  $180^\circ\text{C}$ , тиск 3.0 МПа при навантаженні на  $5\text{ZnO}-10\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  каталізатор у 1.5 ммоль  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6/\text{мл}_{\text{кат}}/\text{год}$  (час контакту 11 хв), які дозволяють одержати метиллактат з виходом у 65 моль% при 100% конверсії фруктози. Запропоновано схему перетворення фруктози до алкіллактатів, за якою першу стадію альдольної деконденсації фруктози до дигідроксиацетону та гліцеральдегіду каталізують кислотні  $\text{IVSn}^{4+}$  L-центри. Ці ж  $\text{IVSn}^{4+}$  L-центри ініціюють останню стадію – ізомеризацію геміацеталу піровиноградного альдегіду до алкіллактату. Досліджено перетворення метанольного розчину дигідроксиацетону до метиллактату в проточному режимі. Знайдено, що  $5\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  каталізатор забезпечує повну конверсію дигідроксиацетону з виходом метиллактату 80% при температурі  $150^\circ\text{C}$ . Це підтвердило припущення, що саме іони  $\text{IVSn}^{4+}$ , як L-центри, забезпечують перетворення

Четвертий розділ присвячено синтезу та дослідженню фізико-хімічних властивостей нових потрійних сильнокислотних оксидів  $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-SnO}_2$ . Перш за все, було визначено концентраційне поле утворення суперкислотних ( $H_0 = -14.52$ ) центрів при вмісті катіонів  $21 \leq \text{Zr}^{4+} \leq 29$ ,  $60 \leq \text{Si}^{4+} \leq 67$ ,  $11 \leq \text{Sn}^{4+} \leq 20$  ат.%. Виявлено, що відповідно до визначеного розподілу кислотних центрів за їх силою, на поверхні зразка складу  $\text{Zr}_{29}\text{Si}_{60}\text{Sn}_{11}$  знаходиться 10% суперкислотних центрів ( $-12.14 \geq H_0 \geq -14.52$ ) та 40% сильно кислотних центрів в інтервалі  $-8.2 \geq H_0 \geq -12.14$  при загальній кислотності у 1.5 ммоль/г. Одержано електронні спектри дифузного відбиття зразків  $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-SnO}_2$ , розраховано граничну ширину забороненої зони у  $3.8\div 4.0$  eV що є



критерієм для синтезу суперкислотного  $ZrO_2-SiO_2-SnO$  оксиду. Відповідно до  $^{119}Sn$  та  $^{29}Si$  ЯМР спектрів  $ZrO_2-SiO_2-SnO_2$  спостерігається частковий зсув електронної густини з атомів цирконію на атоми кремнію та олова. В РФ-спектрах високоенергетичні зсуви  $Zr 3d_{5/2}$  і  $Sn 3d_{5/2}$ -рівнів також вказують на зсув електронної густини від атомів цирконію та олова до атомів кремнію. Таким чином показано, що суперкислотність  $ZrO_2-SiO_2-SnO_2$  оксиду пов'язана з утворенням координаційно-ненасичених іонів  $Zr^{4+}$  як сильних центрів Льюїса. Каталітичні властивості суперкислотного  $ZrO_2-SiO_2-SnO_2$  оксиду тестовано в реакції ацилювання толуолу оцтовим ангідридом. Показано, що суперкислотний  $Zr_{29}Si_{60}Sn_{11}$  каталізатор забезпечує 100% конверсію оцтового ангідриду з 45%-селективністю за цільовим 4-метилацетофеноном при температурі 150 °С. Суперкислотний  $ZrO_2-SiO_2-SnO_2$  оксид перевірено як каталізатор конверсії 20% водного розчину фруктози до левулінової та мурашиної кислот в стаціонарному режимі за температури 160–190 °С та атмосферного тиску протягом 1-5 годин. Встановлено, що суперкислотний  $Zr_{29}Si_{60}Sn_{11}$  каталізатор забезпечує 100% конверсії 20% водного розчину фруктози з виходом левулінової та мурашиної кислот до 80% та 90% від теоретичного відповідно, за температури 180 °С, 3.5 год.

Дисертаційна робота оформлена відповідно до вимог наказу МОН України від 12 січня 2017 р. № 40 «Про затвердження вимог до оформлення дисертації».

### **Оприлюднення результатів дисертаційної роботи.**

Наукові результати дисертації висвітлені у 20 наукових публікаціях здобувача, серед яких: 7 статей у наукових виданнях, включених на дату опублікування до переліку наукових фахових видань України; 5 статей у періодичних наукових виданнях, проіндексованих у базах даних Web of Science Core Collection та/або Scopus, з яких 3 статті у виданнях, віднесених до першого — третього квантилів (Q1—Q3) відповідно до класифікації SCImago Journal.

Також результати дисертації були апробовані на 14 наукових фахових конференціях.

Таким чином, наукові результати описані в дисертаційній роботі повністю висвітлені у наукових публікаціях здобувача.

### **Недоліки та зауваження до дисертаційної роботи.**

Проте при розгляді роботи виникають деякі питання та зауваження:

1. На Ст. 20. :

**Об'єкт дослідження** Змішані оксиди  $SnO_2/MeO$ ,  $xSnO_2/Al_2O_3$ ,  $MeO SnO_2/Al_2O_3$  та їх застосування для реакції перетворення спиртових розчинів фруктози до алкіллактатів та суперкислотний  $ZrO_2-SiO_2-SnO_2$  змішаний оксид як каталізатор конверсії водного розчину фруктози до левулінової кислоти.

Згідно правилам оформлення дисертацій: «Об'єкт дослідження — це процес або явище, що породжує проблемну ситуацію й обране для вивчення. В об'єкті виділяється та його частина, яка є предметом дослідження».

2. Розділ 2. Ст. 50. Для синтезу зразків методом осадження змішували приготвлені розчини хлоридів олова та алюмінію та додавали розчин лугу до рН=7-8. Чим обумовлений вибір рН та чи контролювали склад одержаних



осадів на предмет відповідності складу мольним співвідношенням взятих реагентів. Після висушування зразки відпалювали при температурі 550 °С. Чому була обрана саме ця температура.

3. Розділ 3. Ст. 78. Для характеристики зразку  $20\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  використано дані ЕДС аналізу. Чи визначали склад зразку по даним аналізу і його відповідність взятому для синтезу співвідношенню.

4. Розділ 3. Ст. 83. Як ви пояснюєте значне збільшення виходу етиллактату при додаванні до вихідної суміші 0.03 мас.%  $\text{K}_2\text{CO}_3$ .

Вважаю, що висловлені зауваження не є визначальними і не зменшують загальну наукову новизну та практичну значимість результатів та не впливають на позитивну оцінку дисертаційної роботи.

### **Висновок про дисертаційну роботу.**

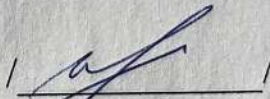
Вважаю, що дисертаційна робота здобувача ступеня доктора філософії Гес Наталії Леонідівни на тему «КОНВЕРСІЯ ФРУКТОЗИ ДО АЛКІЛЛАКТАТІВ ТА ЛЕВУЛІНОВОЇ КИСЛОТИ НА  $\text{SnO}_2$ -ВМІСНИХ КАТАЛІЗАТОРАХ» виконана на високому науковому рівні, не порушує принципів академічної доброчесності та є закінченим науковим дослідженням, сукупність теоретичних та практичних результатів якого розв'язує наукове завдання, що має істотне значення для *розвитку природничих наук*. Дисертаційна робота за актуальністю, практичною цінністю та науковою новизною повністю відповідає вимогам чинного законодавства України, що передбачені в п.6 – 9 «Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії», затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України від 12 січня 2022 р. № 44.

Здобувач Гес Наталія Леонідівна заслуговує на присудження ступеня доктора філософії в галузі знань за спеціальністю 102 Хімія.

### **Рецензент:**

Завідувачка відділу сорбції  
та тонкого неорганічного синтезу ІСПЕ НАНУ,

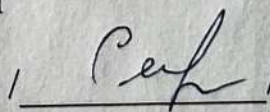
Д.Х.Н., С.Н.С



Ірина РОМАНОВА

Підпис Романової І.В засвідчую

Вчений секретар ІСПЕ НАН України



Світлана МЕЛІШЕВИЧ

«31» січня 2024 року

