

Рішення разової спеціалізованої вченої ради щодо присудження ступеня доктора філософії

Разова спеціалізована вчена рада Інституту сорбції та проблем ендоекології НАН України (ID 4014) м.Київ прийняла рішення про присудження ступеня доктора філософії в галузі знань 10 Природничі науки на підставі прилюдного захисту дисертації «**Конверсія фруктози до алкіллактатів та левулінової кислоти на SnO₂-вмісних каталізаторах**» за спеціальністю 102 Хімія.

“28” лютого 2024 року.

Гес Наталія Леонідівна, 1994 року народження, громадянка України.

Освіта вища: закінчила у 2018 році Національний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», отримавши диплом магістра зі спеціальності 161 Хімічні технології та інженерія.

З 2018 року по 2022 рік навчалась в аспірантурі Інституту сорбції та проблем ендоекології НАН України, м.Київ.

З 2018 по 2022 р. працювала інженером в Інституті сорбції та проблем ендоекології НАН України, м.Київ.

З 2022 року працює в Інституті сорбції та проблем ендоекології НАН України м.Київ на посаді молодшого наукового співробітника по теперішній час.

Дисертацію виконано в Інституті сорбції та проблем ендоекології НАН України, м.Київ.

Науковий керівник – **Прудіус Світлана Володимірівна**, кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник відділу гетерогенного кислотного основного каталізу Інституту сорбції та проблем ендоекології НАН України, м. Київ.

Здобувач має 20 наукових публікацій, серед яких 7 статей у наукових виданнях, включених на дату опублікування до переліку наукових фахових видань України; серед них 5 статей у періодичних наукових виданнях, проіндексованих у базах даних Web of Science Core Collection та/або Scopus, з яких 5 статей у виданнях, віднесених до Q2-Q4, відповідно до класифікації SCImago Journal.

1. Prudius S.V., **Гес Н.Л.**, Brei V.V. Conversion of D-fructose into ethyl lactate over a supported SnO₂-ZnO/Al₂O₃ catalyst // Colloids Interfaces. –2019. – V. 3 (16). – P. 1-8. <https://doi.org/10.3390/colloids3010016>. (Web of Science, Q2)
2. Прудіус С.В., **Гес Н.Л.**, Трачевський В.В., Брей В.В. Синтез та дослідження нового суперкислотного ZrO₂-SiO₂-SnO₂ оксиду // Доповіді НАН України. – 2019. – 11. – С. 73-80. [10.15407/dopovidi2019.11.073](https://doi.org/10.15407/dopovidi2019.11.073)

3. Прудіус С.В., **Гес Н.Л.**, Милін А.М., Брей В.В. Конверсія фруктози в метилактат на $\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ каталізаторі в проточному режимі // Каталіз та нафтохімія. – 2020. – 30. – С. 43-47. <https://doi.org/10.15407/kataliz2020.30.043>
4. Prudius S.V., **Hes N.L.**, Mylin A.M., Brei V.V. Continuous conversion of fructose into methyl lactate over $\text{SnO}_2\text{-ZnO/Al}_2\text{O}_3$ catalyst // Journal of Chemistry and Technologies. – 2021. – V. 29(1). – P. 1-9. <https://doi.org/10.15421/082107> (Scopus, Web of Science, Q4).
5. Prudius S.V., **Hes N.L.**, Trachevskiy V.V., Khyzhun O.Y., Brei V.V. Supercritical $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-SnO}_2$ mixed oxide: synthesis and study // Chemistry & Chemical Technology. – 2021. – V. 15(3). – P. 336–342. (Scopus, Q3). <https://doi.org/10.23939/chcht15.03.336>.
6. **Hes N.L.**, Prudius S.V., Mylin A.M. Catalytic Production of Levulinic and Formic Acids from Fructose over Supercritical $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-SnO}_2$ // Colloids Interfaces. – 2022. – V. 6 (1). – P. 1-9. (Scopus, Web of Science, Q2). <https://doi.org/10.3390/colloids3010016>
7. Prudius S.V., **Hes N.L.**, Inshyna O.I., Khyzhun O.Y. Synthesis and investigation of $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ oxide alloyed with Sn(IV) ions. Materials Science. – 2022. – V.58(1). – P. 80-88. (Scopus, Web of Science, Q2).

У дискусії взяли участь голова і члени разової спеціалізованої вченої ради та присутні на захисті фахівці:

Малетін Юрій Андрійович член-кореспондент НАН України, доктор хімічних наук, тимчасово виконуючий обов'язки заступника директора з наукової роботи Інституту сорбції та проблем ендоекології НАН України. Оцінка позитивна. Без зауважень.

Дисертаційна робота цікава. Методична частина виконана на високому рівні, наукова частина потужна. Здобувачка відповідала грамотно на поставлені питання. Дисертаційна Робота Гес Наталії Леонідівни є закінченим науковим дослідженням. Норми академічної доброчесності витримані, академічна довідка та результати отриманих знань в процесі навчання свідчать про достатній рівень набуття здобувачем теоретичних знань, відповідних умінь, навичок та компетентностей, що вимагаються для доктора філософії. Робота достойна ступеня доктора філософії.

Романова Ірина Вікторівна, доктор хімічних наук, старший науковий співробітник, завідувачка відділу сорбції і тонкого неорганічного синтезу Інституту сорбції та проблем ендоекології НАН України. Оцінка позитивна із наступними зауваженнями:

1. На Ст. 20: Об'єкт дослідження. Змішані оксиди SnO_2/MeO , $x\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{MeO SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ та їх застосування для реакції перетворення спиртових розчинів фруктози до алкіллактатів та суперкислотний $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-SnO}_2$ змішаний оксид як каталізатор конверсії водного розчину фруктози до леулінової 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 приготовлені розчини хлоридів олова та алюмінію та додавали розчин луку до $pH=7-8$. Чим обумовлений вибір pH та чи контролювали склад одержаних осадів на предмет відповідності складу мольним співвідношенням взятих реагентів. Після висушування зразки відпалювали при температурі $550\text{ }^{\circ}\text{C}$. 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 $0.03\text{ мас.}\% \text{ K}_2\text{CO}_3$.

Рецензент також зазначила, що робота 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. Робота достойна ступеня доктора філософії.

Халамейда Світлана В'ячеславівна, кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник відділу окиснювальних гетерогенно-каталітичних процесів Інституту сорбції та проблем ендекології НАН України. Оцінка позитивна із наступними зауваженнями:

1. В експериментальній частині при описі процедури синтезу каталізаторів не наведено, чим саме було обумовлено вибір температури прожарювання $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ та $750\text{ }^{\circ}\text{C}$.

2. За рахунок чого відбувається зменшення величини питомої поверхні (на 20-30%) при допуванні $\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ невеликою кількістю MgO (0.1%-5%)? (Стор.71). Чи спостерігається залежність між значенням питомої поверхні та вмістом допантів?

3. При використанні двох методів для вивчення розподілу пор за розмірами (DFT, ВЈН) (стор. 69, табл. 3.1) не наведено порівняльного аналізу одержаних результатів.

4. При описі кривих розподілу пор за розмірами (Стор. 109, Рис.4.1.) використано позасистемні одиниці, а саме ангстремі.

5. У дисертації не наведено даних щодо впливу параметрів поруватої структури зразків на їх на каталітичну активність та не проаналізований вплив структури і текстурних характеристик одержаних зразків на склад оптимального каталізатора.

6. Не дуже зручні для сприйняття деякі рисунки, наприклад 3.8, 3.12, 3.18, 4.17, оскільки на сигналах не позначено, де саме вихідні реагенти, а де продукти реакції, і треба постійно повертатися до частини тексту, де наведена ідентифікація продуктів.

7. Не описана методика визначення кислотних центрів за тестовою реакцією перетворення 2-метил-3-бутин-2-олу (МБОН), хоча в тексті дисертації наведено температурно-програмовані (ТПР) профілі утворення МБІНУ та Преналу, адсорбованого на зразку $\text{Zr}_{29}\text{Si}_{60}\text{Sn}_{11}$ (Стор. 115, Рис.4.7).

В цілому, рецензентка зазначила, що дисертаційна робота виконана на високому науковому рівні, не порушує принципів академічної доброчесності та

є закінченим науковим дослідженням. Здобувачка оволоділа достатнім рівнем наукової діяльності і тому безперечно заслуговує на присудження їй ступеня доктора філософії.

Патриляк Любов Казимирівна, доктор хімічних наук, професор завідувачка відділу каталітичного синтезу Інституту біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П.Кухаря НАН України. Оцінка позитивна із наступними зауваженнями:

1. У методичному Розділі 2 описано загальновідомі основи використаних фізико-хімічних методів, тоді як доцільно було би вказати конкретні методики та умови проведення досліджень. У Розділах 3 та 4 вступні частини варто було би перенести у Літературний огляд. На ЯМР-спектрах (рис. 3.8, 3.12,...) не позначено хімічні зсуви, що значно полегшило би сприйняття результатів.
2. Каталізатор $\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ було регенеровано шляхом прожарювання та промивки водою (с. 92). При цьому зауважено, що активність відновилася, але результати повторної роботи не наведено. Тоді як на с. 134 наведено три послідовні цикли роботи каталізатора $\text{Zr}_{29}\text{Si}_{60}\text{Sn}_{11}$, але не обговорено чим спричинено різний розподіл продуктів у трьох циклах.
3. На с. 98. зазначено, що визначено оптимальні умови процесу конверсії фруктози до метиллактату. На думку опонента коректніше було би говорити про встановлення технологічно прийнятних умов проведення відповідних реакцій.
4. При аналізі результатів досліджень на с. 100 дискутується питання наявності у зразках слабких та сильних В та L центрів. Напрошується ідентифікація центрів за природою (В та L центрів) та їх розподіл за силою.
5. Список опублікованих праць на початку дисертації (с. 11-13) налічує 13 тез доповідей, однак їх чомусь 12 у Додатку А. Крім того, у роботі зустрічається ряд неточностей щодо використання термінології. Наприклад, на с. 25 у назві підрозділу використано термін «вуглеводні» замість «вуглеводи», про які йде мова за текстом; використовується поєднання «складний естер» (с. 30, 33), тоді як естери завідомо є складними ефірами за старою термінологією; зустрічається як «естерифікація», так і «етерифікація».

Однак, як зазначила опонент, вказані зауваження не є суттєвими, несуть рекомендаційний характер не заторкують, основних положень дисертаційної роботи, не применшують її наукової та потенційної практичної значущості, а тому не впливають на високу оцінку дисертації в цілому. Здобувачка заслуговує на присудження наукового ступеня доктор філософії за галуззю знань 10 Природничі науки, спеціальністю 102 Хімія.

Борисенко Микола Васильович, кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник, завідувач лабораторії оксидних наноконструктив Інституту хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України. Оцінка позитивна із наступними зауваженнями:

1. Потрібно $^{VI}\text{Sn}^{4+}$ замінити на $^{VIII}\text{Sn}^{4+}$.
2. Стр. 76. Підпис до рис. 3.6. «UV-Vis спектри дифузного відбиття (а) та ширина забороненої зони (б)». Рис. (б) це також спектри дифузного відбиття тільки в координатах $f(\text{KM}) \sim e(\text{eV})$.

3. Чи є різниця в каталітичних властивостях $20\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, одержаних методом співосадження і просочення? В першому випадку гама- Al_2O_3 , в другому аморфний Al_2O_3 .
4. Чи була напрацьована дослідна партія цільових продуктів, наприклад, метиллактата і як ви плануєте виділяти його з суміші?
5. Стр. 88. В табл. 3.3 не вказана концентрація SnO_2 в зразках $\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ та $\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 (\text{K}_2\text{CO}_3)$ відносно всіх інших. Для $5\text{ZnO}-10\text{SnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ селективність за МЛ – 56%, а в тексті 70 %.
6. Навантаження на каталізатор «ммоль $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ /мл $_{\text{кат}}$ /год», що означає «млкат» насипна густина?
7. Чому не використовували ТПД МС аміаку для визначення сили і кількості кислотних центрів?
8. Стр. 108. «З рис. 4.1 видно, що криві розподілу пор за розміром, отримані за допомогою методу DFT з ізотерм десорбції, подібні для зразків $\text{Zr}_{15}\text{Si}_{30}\text{Sn}_{55}$ та SnO_2 . Це може свідчити про формування окремої фази діоксиду олова в матриці $\text{Zr}_{33}\text{Si}_{67}$ при збільшенні кількості Sn^{4+} ». Такий висновок можна зробити тільки з даних рентгенофазового аналізу.

Оцінюючи дисертаційну роботу в цілому, можна констатувати, що вона є завершеним науковим дослідженням в якому вирішене актуальне наукове завдання по розробці стабільних селективних каталізаторів на основі змішаних SnO_2 -вмісних оксидів для конверсії фруктози до етил- та метиллактатів та леулінової кислоти та пошук оптимальних умов цих реакцій. Дана дисертаційна робота відповідає вимогам, передбачених «Порядком присудження ступеня доктора філософії...», а Гес Наталія Леонідівна заслуговує присудження ступеня доктора філософії.

Результати відкритого голосування :

"За" 5 членів ради

"Проти" 0 членів ради,

"Утримались" 0 членів ради.

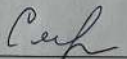
На підставі результатів відкритого голосування разова спеціалізована вчена рада присуджує Гес Наталії Леонідівні ступінь доктора філософії в галузі знань 10 Природничі науки за спеціальністю 102 Хімія.

Голова разової спеціалізованої вченої ради

 Юрій МАЛЕТІН

Учений секретар Інституту сорбції та проблем ендоекології НАН України



 Світлана МЕЛЕШЕВИЧ