

## ОТЗЫВ

**на автореферат диссертации Мироненко Романа Михайловича «Палладиевые катализаторы на основе наноглобулярного углерода для реакций селективного гидрирования органических соединений», представленную на соискание учёной степени доктора химических наук по специальности 1.4.14 – Кинетика и катализ.**

Диссертационная работа Мироненко Р. М. посвящена решению актуальной проблемы получения новых эффективных катализаторов для селективного гидрирования органических соединений молекулярным водородом. Этот процесс является одним из основополагающих не только в лабораторной практике, но также в малотоннажном и крупнотоннажном синтезе органических веществ различных классов. В настоящее время около 75% реакций гидрирования проводятся в присутствии палладий-углеродных (Pd/C) катализаторов. Каталитическая активность Pd/C катализаторов во многом зависит от природы углеродного носителя. Традиционные Pd/C катализаторы получают нанесением от 0,5 до 5 мас. % палладия на специальные разновидности активного угля (АУ). Однако даже в пределах одной разновидности АУ структура и свойства данного носителя не всегда воспроизводятся, а как следствие не стабильны и каталитические показатели систем Pd/АУ.

В настоящее время в качестве углеродных носителей для палладиевых катализаторов используют различные углеродные наноматериалы: фуллерены, графен, углеродные нанотрубки (УНТ), углеродные нановолокна (УНВ), углеродные нанолуковицы, углеродные наносферы и другие. Одним из наиболее распространённых наноструктурированных углеродных материалов является наноглобулярный углерод (НГУ), называемый также техническим углеродом. Важной особенностью НГУ является почти полное отсутствие микропор, которые могут приводить к блокировке части нанесённого металла, делая его недоступным для молекул реагирующих соединений.

Промышленные разновидности НГУ производят в строго контролируемых условиях путём термического или термоокислительного пиролиза углеводородного сырья строго контролируемого состава. В настоящее время известно свыше 100 разновидностей НГУ, обладающих воспроизводимыми в узком диапазоне значений ключевыми показателями, такими как средний диаметр наноглобул, удельная площадь поверхности, показатель структурности. По данным на 2023 г. объём мирового производства технического углерода приблизился к 15 млн тонн в год. Примерно 90% от всего производимого в мире НГУ в виде технического углерода расходуется на изготовление автомобильных шин и резинотехнических изделий. Кроме того, НГУ применяется в качестве чёрного пигмента при производстве красок и тонеров для полиграфии, в качестве компонента пластмасс, придающего им электропроводящие, антиэлектростатические и др. свойства.

Особенности морфологии и физико-химические свойства поверхности наноглобул позволяют применять НГУ в качестве матрицы при синтезе различных наноструктурированных материалов для адсорбции и катализа. Однако до сих пор

практически отсутствуют исследования влияния морфологических особенностей НГУ на каталитические свойства нанесённых на них наночастиц палладия.

**Цель рецензируемой работы** состояла в развитии научных основ синтеза палладиевых катализаторов с использованием НГУ в качестве носителя и выяснении специфических закономерностей их функционирования в практически значимых реакциях селективного гидрирования органических соединений.

Для достижения поставленной цели диссертант сформировал программу исследований, включающую следующие основные направления:

1. Выбор образцов промышленных разновидностей НГУ, пригодных для использования в качестве матриц при синтезе эффективных палладийсодержащих катализаторов. С этой целью автором проведены исследования структурных и физико-химических характеристик образцов НГУ, различающихся способами получения. Результаты этих исследований, представленные в таблице 1 (стр. 15), свидетельствуют о глубоком и системном подходе к решению данного вопроса.

2. Выбор реагентов – источников палладия и способов его нанесения на НГУ. Установление влияния состава реагентов – источников палладия на структуру и дисперсность формируемых наночастиц палладия и функциональные свойства получаемых катализаторов.

3. Разработка методов регулирования структуры и каталитических свойств палладийсодержащих активных центров в катализаторах Pd/НГУ.

4. Исследование эффективности использования новых катализаторов Pd/НГУ в реакциях селективного жидкофазного гидрирования ряда органических соединений.

5. Определение стабильности палладиевых катализаторов на основе НГУ в условиях жидкофазных реакций и оценка их потенциальной применимости для промышленных процессов гидрирования.

Диссертанту удалось разработать методы регулирования структуры и каталитических свойств палладийсодержащих активных центров в катализаторах на основе НГУ, продемонстрировать эффективность их использования в реакциях селективного жидкофазного гидрирования ароматических нитросоединений, ароматических альдегидов и функционализированных алкенов; изучить динамическую природу каталитической системы «катализатор – реагент – растворитель», включая возможность вымывания палладия из катализатора Pd/НГУ в реакционный раствор в процессе жидкофазного гидрирования и участия в каталитических реакциях частиц палладия, появившихся в растворе в результате вымывания.

Автор выполнил поставленные задачи в полной мере. Результатом выполнения этой обширной программы исследований, обладающей **научной новизной и теоретической значимостью**, стало развитие фундаментальных основ синтеза палладиевых катализаторов на матрице НГУ и получение новых катализаторов, способных эффективно работать несколько циклов.

Развитые в данной работе научные подходы и методы исследования могут быть использованы и для синтеза нанесённых на углеродные носители би- и полиметаллических композиций (например, катализаторов Co/C и Rh/C для процессов гидроформилирования алкенов, катализаторов Ni/C и Pd/C для процессов теломеризации 1,3-бутадиена с аминами).

Необходимо подчеркнуть, что соискатель выполнил основную часть работы по поиску и систематизации литературных данных, планированию и проведению экспериментов, анализу и интерпретации полученных результатов, подготовке публикаций и в обобщении результатов в рамках защищаемой диссертационной работы. Часть исследований проведена совместно с сотрудниками Института катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, Института органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН и Санкт-Петербургского государственного университета.

Достоверность и надёжность полученных в работе результатов обусловлены применением методически обоснованной схемы исследования с использованием современных методов и оборудования, а именно: рентгеновской дифрактометрии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), КР-спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), ИК-спектроскопии, ЭПР-спектроскопии, атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП), атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС), спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ , газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ), газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС), масс-спектрометрии высокого разрешения.

Таким образом, настоящая работа представляет ценность и в теоретическом, и в прикладном аспектах. Продуманная методология исследования, основанная на анализе известных к началу работы данных, удачно выбранные объекты изучения обеспечили достижение поставленных целей и позволили Мироненко Р. М. получить ряд принципиально новых результатов, имеющих важное практическое значение. Результаты, полученные в диссертации, могут быть использованы в академических институтах РАН и в других организациях, где проводятся исследования процессов каталитического гидрирования органических соединений.

Выводы соответствуют полученным в работе результатам. По материалам диссертации опубликовано 26 статей в научных журналах (из них 7 обзоров), индексируемых системами научного цитирования Web of Science™, Scopus® и РИНЦ, представлено 25 тезисов докладов на российских и международных конференциях. Ряд работ опубликован в ведущих международных изданиях, посвященных катализу. Опубликованные работы и выводы по работе полностью соответствуют содержанию диссертации. Автореферат написан хорошим языком и в целом тщательно оформлен.

***При общей положительной оценке работы имеются следующие вопросы:***

1. Из автореферата не ясно, какие из органических соединений, представленных на схемах 1-7, были выделены препаративно и какими методами они охарактеризованы.

2. Чем автор объясняет устойчивость альдегидной группы в условиях восстановления *n*-нитробензальдегида (поз.9 в табл. 6)? На наш взгляд это не согласуется с данными по восстановлению бензальдегида до толуола, представленными на стр 31.
3. Использовались ли для идентификации методом ГЖХ продуктов гидрирования ароматических нитросоединений, представленных в табл. 6, образцы сравнения или соответствующие стандартные образцы?

Перечисленные вопросы носят исключительно уточняющий характер и не снижают её ценности.

По объему, актуальности, новизне полученных результатов и их практической значимости диссертационная работа «Палладиевые катализаторы на основе наноглобулярного углерода для реакций селективного гидрирования органических соединений» отвечает всем критериям «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 № 842, а ее автор - Мироненко Роман Михайлович, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.14. – кинетика и катализ.

Чарушин Валерий Николаевич

академик РАН, главный научный сотрудник, заведующий лабораторией гетероциклических соединений

Адрес: 620990, г. Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, д.22/ул. Академическая, д.20

Телефон: +7 (343) 374-11-89

Электронный адрес: [charushin@ios.uran.ru](mailto:charushin@ios.uran.ru)

Дата

Филякова Вера Ивановна

Ведущий научный сотрудник, доктор химических наук, профессор

Институт органического синтеза им. И.Я. Пастовского УрО РАН

Адрес: 620990, г. Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, д.22/ул. Академическая, д.20

Телефон: +7(343)362-33-21

Электронный адрес: [vif@ios.uran.ru](mailto:vif@ios.uran.ru)

Дата 19.11.2024г

Подписи академика Чарушина В.Н. и в.н.с., д.х.н. Филяковой В.И. заверяю:

Ученый секретарь ИОС УрО РАН,

н.с., к.т.н.



О.В. Красникова