

ОТЗЫВ

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

Катализаторы типа Pd/C составляют одну из важнейших групп гетерогенных катализаторов и находят широкое применение в процессах малотоннажной химии и тонкого органического синтеза, в частности, в процессах селективного гидрирования органических соединений молекулярным водородом. Традиционно катализаторы Pd/C получают на основе активных углей, но из-за широкой вариации структуры и свойств каталитические показатели таких систем Pd/C не всегда воспроизводятся и даже могут не достигать необходимых значений. Поэтому в настоящее время как носители для палладиевых катализаторов научный интерес представляют различные наноструктурированные углеродные материалы. Среди них наноглобулярный углерод (НГУ) является одним из наиболее распространённых, поскольку современная промышленность производит его разновидности (под наименованиями: «технический углерод», «carbon black») в огромном ассортименте. Особенности морфологии и физико-химические свойства поверхности частиц глобулярного углерода позволяют рассматривать данный углеродный материал как перспективный для использования в адсорбционно-каталитических технологиях. В то же время в большинстве современных работ, посвящённых генезису, строению и применению различных углеродных материалов в катализе, наноглобулярному углероду уделяется мало внимания, предпочтение отдаётся другим наноматериалам – графену, углеродным нанотрубкам,

волокнистому углероду. Кроме того, из анализа работ по изучению палладиевых катализаторов на углеродных наноматериалах следует, что в большинстве этих публикаций данные о каталитических свойствах композиций Pd/C носят скорее демонстрационный характер, обсуждение строения активных центров в значительной степени основано на результатах модельных расчётов, тогда как экспериментальному изучению закономерностей формирования палладийсодержащих активных центров, роли в этом процессе природы углеродного носителя и влиянию этих факторов на каталитические свойства уделяется значительно меньше внимания. Особенно редкими в этом отношении являются публикации, касающиеся палладиевых катализаторов на основе наноглобулярного углерода. В связи с вышеизложенным работа Р.М. Мироненко, развивающая научные основы приготовления катализаторов Pd/НГУ для их дальнейшего применения в селективных процессах органического синтеза, безусловно является **актуальной**.

Новизна выполненных Р.М. Мироненко исследований не вызывает сомнений. Впервые показано, что природа взаимодействий в системе Pd/углерод и дисперсность формируемых палладийсодержащих активных центров в существенной степени определяются структурой и химией поверхности наноглобулярного углерода, задаваемых условиями его синтеза и постобработок. Установлено влияние условий приготовления палладиевых катализаторов на характер взаимодействия палладия с поверхностью углеродных наноглобул, дисперсность металлических наночастиц и равномерность их распределения по углеродной поверхности. Показана возможность регулирования электронного и дисперсного состояния палладийсодержащих активных центров в системе Pd/НГУ путём варьирования лигандных свойств поверхности углеродных наноглобул или при введении второго активного металла (рутения). Благодаря своим

структурным особенностям катализаторы Pd/НГУ позволяют достигать высокой селективности в образовании промежуточных продуктов гидрирования, что продемонстрировано автором особенно убедительно на примерах гидрирования бензальдегида до бензилового спирта и фурфурола до фурфурилового спирта или продуктов раскрытия фуранового цикла в зависимости от условий реакции. Работа Р.М. Мироненко обладает **как фундаментальной, так и практической ценностью**. Она подробно освещает взаимосвязь между условиями приготовления как глобулярных углеродных носителей, так и самих палладиевых катализаторов и их каталитическими свойствами. Большое значение имеет развитая в работе концепция наноглобулярного углерода как класса углеродных материалов, функциональные свойства которых могут гибко регулироваться в широких пределах при варьировании условий их синтеза и постобработок, что в значительной степени отражается на адсорбционных и каталитических свойствах палладийсодержащих композиций на основе наноглобулярного углерода. **Достоверность** полученных автором результатов, положений и выводов обеспечивается использованием широкого набора экспериментальных методов исследования и большим количеством статистически обработанных экспериментальных данных, полученных при широком варьировании, в частности, строения гидрируемых субстратов (всего более 20 различных соединений). Представленные в диссертации технические решения являются пионерскими, а полученные результаты неоспоримо соответствуют мировому уровню, что подтверждается публикациями в ведущих международных изданиях в области катализа. Всего по теме диссертации автором опубликовано 26 статей в журналах, индексируемых базами данных Web of Science и Scopus. Результаты прошли многочисленную апробацию на конференциях всероссийского и международного уровней. Диссертация изложена на 361 странице, содержит

68 рисунков, 22 схемы, 40 таблиц и 4 приложения. Работа состоит из введения, шести глав, заключения, выводов, списка сокращений и библиографии из 658 наименований. На основании полученных результатов сформулированы **корректные выводы**, которые полностью связаны с поставленными задачами.

По автореферату имеются следующие замечания:

1. В таблице 6 показаны результаты гидрирования различных нитроароматических соединений до соответствующих анилинов. Обычно получение аминов восстановлением нитросоединений не вызывает сложностей, тогда как получение реакционноспособных промежуточных соединений из нитросоединений зачастую затруднительно. В автореферате, к сожалению, отсутствуют сведения, из которых было бы видно, что катализаторы Pd/НГУ пригодны не только для получения аминов, но и промежуточных продуктов восстановления нитрогруппы в нитросоединениях, перечисленных в таблице 6.

2. Для изучения гидрирования бензальдегида выбраны биметаллические палладий-рутениевые катализаторы. В автореферате отсутствует обоснование выбора второго активного металла – рутения.

Сделанные замечания не затрагивают основных положений и выводов выполненного исследования.

В целом диссертационная работа Мироненко Р.М. «Палладиевые катализаторы на основе наноглобулярного углерода для реакций селективного гидрирования органических соединений» представляет собой законченное научно-квалификационное исследование, которое по актуальности проблемы, полученному объёму экспериментального материала, научной новизне, практической и теоретической значимости

полученных результатов, их достоверности и обоснованности выводов соответствует требованиям «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утверждённого постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г., предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени доктора наук. Автор диссертации – Мироненко Роман Михайлович – заслуживает присуждения учёной степени доктора химических наук по специальности 1.4.14. – Кинетика и катализ.

Отзыв подготовил:

Руководитель отдела медицинской химии НИОХ СО
РАН,
чл.-корр. РАН, д.х.н., проф.
(специальность 02.00.03 – Органическая химия)

05.11.2024

Нариман Фаридович Салахутдинов

630090, г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, д. 9, НИОХ СО
РАН

E-mail: anvar@nioch.nsc.ru, тел.: 8 (383) 330-97-33, факс: 8 (383) 330-97-52.

Подпись Н.Ф. Салахутдинова удостоверяю

Учёный секретарь НИОХ СО РАН,

к.х.н.



Р.А. Бредихин