

Сведения об официальном оппоненте

1. ФИО оппонента: Бермешев Максим Владимирович

2. Ученая степень и наименование отрасли науки, по которым им защищена диссертация:

д.х.н., специальность 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

3. Список публикаций оппонента:

1. Shorunov, S. V.; Zarezin, D. P.; Samoilov, V. O.; Rudakova, M. A.; Borisov, R. S.; Maximov, A. L.; Bermeshev, M. V. Synthesis and properties of high-energy-density hydrocarbons based on 5-vinyl-2-norbornene. *Fuel* **2021**, *283*, 118935. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118935>.
2. Zorn, R.; Szymoniak, P.; Kolmangadi, M. A.; Wolf, M.; Alentiev, D. A.; Bermeshev, M.; Böhning, M.; Schönhals, A. Low frequency vibrational density of state of highly permeable super glassy polynorbornenes – the Boson peak. *PCCP* **2020**, *22*, 18381-18387. DOI:[10.1039/D0CP03360J](https://doi.org/10.1039/D0CP03360J).
3. Kolmangadi, M. A.; Szymoniak, P.; Smales, G. J.; Alentiev, D. A.; Bermeshev, M.; Böhning, M.; Schönhals, A. Molecular Dynamics of Janus Polynorbornenes: Glass Transitions and Nanophase Separation. *Macromolecules* **2020**, *53*, 7410-7419. DOI:[10.1021/acs.macromol.0c01450](https://doi.org/10.1021/acs.macromol.0c01450).
4. Wozniak, A. I.; Bermesheva, E. V.; Andreyanov, F. A.; Borisov, I. L.; Zarezin, D. P.; Bakhtin, D. S.; Gavrilova, N. N.; Ilyasov, I. R.; Nechaev, M. S.; Asachenko, A. F.; Topchiy, M. A.; Volkov, A. V.; Finkelshtein, E. S.; Ren, X.-K.; Bermeshev, M. Modifications of addition poly(5-vinyl-2-norbornene) and gas-transport properties of the obtained polymers. *React. Funct. Polym.* **2020**, 104513. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2020.104513>.
5. Samoilov, V. O.; Borisov, R. S.; Stolonogova, T. I.; Zarezin, D. P.; Maximov, A. L.; Bermeshev, M. V.; Chernysheva, E. A.; Kapustin, V. M. Glycerol to renewable fuel oxygenates. Part II: Gasoline-blending characteristics of glycerol and glycol derivatives with C3-C4 alkyl(idene) substituents. *Fuel* **2020**, *280*, 118585. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118585>.
6. Karpov, G. O.; Alentiev, D. A.; Wozniak, A. I.; Bermesheva, E. V.; Lounev, I. V.; Gusev, Y. A.; Shantarovich, V. P.; Bermeshev, M. V. Dielectric properties of addition and metathesis polynorbornenes with bulky side-substituents. *Polymer* **2020**, *203*, 122759. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2020.122759>.
7. Bermesheva, E.V.; Wozniak, A.I.; Andreyanov, F.A.; Karpov, G.O.; Nechaev, M.S.; Asachenko, A.F.; Topchiy, M.A.; Melnikova, E.K.; Nelyubina, Y.V.; Griбанov, P.S., et al. Polymerization of 5-Alkylidene-2-norbornenes with Highly Active Pd–N-Heterocyclic Carbene Complex Catalysts: Catalyst Structure–Activity Relationships. *ACS Catalysis* **2020**, *10*, 1663-1678, doi:[10.1021/acscatal.9b04686](https://doi.org/10.1021/acscatal.9b04686).
8. Wozniak, A.I.; Bermesheva, E.V.; Borisov, I.L.; Petukhov, D.I.; Bermeshev, M.V.; Volkov, A.V.; Finkelshtein, E.S. Addition Polyalkylnorbornenes: A Promising New Class of Si-Free Membrane Materials for Hydrocarbons Separation. *Macromol. Rapid Commun.* **2019**, *40*, 1900206, doi:[10.1002/marc.201900206](https://doi.org/10.1002/marc.201900206).
9. Bermeshev, M.V.; Chapala, P.P. Addition polymerization of functionalized norbornenes as a powerful tool for assembling molecular moieties of new polymers with versatile properties. *Prog. Polym. Sci.* **2018**, *84*, 1-46, doi:<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2018.06.003>.
10. Alentiev, D.A.; Egorova, E.S.; Bermeshev, M.V.; Starannikova, L.E.; Topchiy, M.A.; Asachenko, A.F.; Griбанov, P.S.; Nechaev, M.S.; Yampolskii, Y.P.; Finkelshtein, E.S. Janus tricyclononene polymers bearing tri(n-alkoxy)silyl side groups for membrane gas separation. *Journal of Materials Chemistry A* **2018**, *6*, 19393-19408, doi:[10.1039/c8ta06034g](https://doi.org/10.1039/c8ta06034g). IF = 10.1

11. Alentiev, D.A.; Bermeshev, M.V.; Starannikova, L.E.; Bermesheva, E.V.; Shantarovich, V.P.; Bekeshev, V.G.; Yampolskii, Y.P.; Finkelshtein, E.S. Stereoselective Synthesis and Polymerization of exo-5-Trimethylsilylnorbornene. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2018**, *56*, 1234-1248, doi:10.1002/pola.29003.
12. Chapala, P.; Bermeshev, M.; Starannikova, L.; Shantarovich, V.; Gavrilova, N.; Lakhtin, V.; Yampolskii, Y.; Finkelshtein, E. Synthesis and Gas-Transport Properties of Novel Copolymers Based on Tricyclononenes Containing One and Three Me₃Si-Groups. *Macromol. Chem. Phys.* **2017**, *218*, 1600385/1600381-1600389, doi:10.1002/macp.201600385.
13. Yin, H.; Chapala, P.; Bermeshev, M.; Schönhals, A.; Böhning, M. Molecular Mobility and Physical Aging of a Highly Permeable Glassy Polynorbornene as Revealed by Dielectric Spectroscopy. *ACS Macro Lett.* **2017**, *6*, 813-818, doi:10.1021/acsmacrolett.7b00456.
14. Chapala, P.P.; Bermeshev, M.V.; Starannikova, L.E.; Belov, N.A.; Ryzhikh, V.E.; Shantarovich, V.P.; Lakhtin, V.G.; Gavrilova, N.N.; Yampolskii, Y.P.; Finkelshtein, E.S. A Novel, Highly Gas-Permeable Polymer Representing a New Class of Silicon-Containing Polynorbornenes As Efficient Membrane Materials. *Macromolecules* **2015**, *48*, 8055-8061, doi:10.1021/acs.macromol.5b02087.
15. Chapala, P.P.; Bermeshev, M.V.; Starannikova, L.E.; Shantarovich, V.P.; Gavrilova, N.N.; Avakyan, V.G.; Filatova, M.P.; Yampolskii, Y.P.; Finkelshtein, E.S. Gas-transport properties of new mixed matrix membranes based on addition poly(3-trimethylsilyltricyclononene-7) and substituted calixarenes. *J. Membr. Sci.* **2015**, *474*, 83-91, doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2014.09.043.

4. Полное наименование организации, являющееся основным местом работы на момент написания отзыва: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт Нефтехимического Синтеза им. А.В. Топчиева РАН» (г. Москва)

5. Занимаемая должность: заведующий лабораторией Кремнийорганических и углеводородных циклических соединений

Почтовый адрес: Ленинский пр-т., 29, Москва, 119991

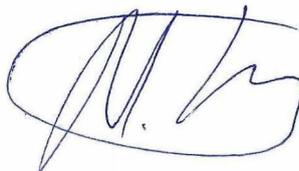
Телефон: 8 (495) 952-59-27 (общий)

Электронный адрес: bmv@ips.ac.ru

д.х.н., зав. Лабораторией

Кремнийорганических и углеводородных
циклических соединений

ФГБУН Институт Нефтехимического
синтеза им. А.В. Топчиева РАН



«15» октября 2020 г.

М.В. Бермешев

Подпись М.В. Бермешева заверяю

Ученый секретарь ИНХС РАН

к.х.н., доц.



Ю.В. Костина

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу «Исследование динамических трансформаций палладиевых наночастиц в гетерогенных каталитических системах Pd/C и роли одиночных поверхностных атомов палладия в реакциях кросс-сочетания», представленную Галушко Алексеем Сергеевичем на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 (физическая химия)

Актуальность темы исследований

Каталитические процессы в настоящее время играют жизненно важную роль в экономическом развитии химической промышленности. Примерно 90% объема современного химического производства основано на каталитических процессах. Особую значимость каталитические процессы представляют с точки зрения охраны природы. Основной тенденцией развития химической промышленности является стремление к более “чистым” технологиям, оказывающим минимальное воздействие на окружающую среду. Одним из подходов к решению данной проблемы является создание катализаторов, сочетающих в себе активность гомогенных катализаторов и простоту удаления гетерогенных катализаторов. Разработка таких катализаторов невозможна без понимания взаимосвязей между природой/структурой катализатора и его активностью/селективностью, а также трансформаций каталитических систем, происходящих в процессе реакции. Основное направление диссертационного исследования Галушко А.С. посвящено изучению динамических трансформаций каталитических систем в активно изучаемых реакциях кросс-сочетания. В частности, автором исследованы превращения палладиевых наночастиц в гетерогенных каталитических системах Pd/C. Поэтому актуальность темы рассматриваемой диссертации не вызывает сомнений.

Научная новизна исследования

Гетерогенные каталитические процессы представляют существенный интерес как для фундаментальных исследований, так и для практических применений. Однако, в отличие от гомогенного катализа, исследование активных центров в гетерогенном катализе намного более трудоемкий процесс. Часто он связан с возможностями и ограничениями методов анализа. Бурное развитие физико-химических методов анализа, в частности электронной микроскопии, открыло новые возможности для более глубокого изучения процессов, происходящих с каталитическими системами. Вновь встал крайне актуальным вопрос о природе «истинных» активных каталитических частиц в случае

гетерогенного катализа. Особенно остро данная проблема возникает на стыке таких активно-изучаемых областей как реакции кросс-сочетания и Pd-катализаторы.

В диссертации Галушко А.С. особое внимание уделено разработке методов исследования, скорее даже он-лайн мониторинга с помощью электронной микроскопии, динамических трансформаций гетерогенных палладиевых катализаторов в реакциях кросс-сочетания, главным образом, в реакциях Сузуки и Хека. Предложен и успешно опробован интересный подход к обнаружению и визуализации наночастиц металлов в реакционных смесях с помощью электронной микроскопии. Показано, что в изучаемых диссертантом реакциях принимает участие менее 1% палладия (в основном отдельные атомы и небольшие кластеры атомов), содержащегося в системах Pd/C и вымываемого в процессе реакции в раствор под воздействием реагентов. Установлены закономерности трансформации нанесенного палладия в процессе реакции: наночастицы на поверхности углеродного материала претерпевают эволюцию; соседние наночастицы имеют тенденцию к слиянию с друг другом; наночастицы размером более 2 нм малоактивны или неактивны в реакции; отдельные палладиевые атомы перемещаются по поверхности и вымываются в раствор. Проведена оценка влияния природы допированной углеродной подложки на каталитическую активность систем Pd/C в реакциях кросс-сочетания.

Представленная работа является комплексным исследованием, направленным как на фундаментальное изучение механизмов реакций кросс-сочетаний на катализаторах Pd/C, так и на разработку/развитие методов исследования динамических превращений нанесенных наночастиц, кластеров и отдельных атомов процессе реакции. Диссертационная работа выполнена в тренде развития металлокомплексного и гетерогенного катализа, а также тенденций современного органического синтеза.

С использованием комплекса современных методов анализа (электронная микроскопия, масс-спектрометрия высокого разрешения, мультядерная ЯМР-спектроскопия, РФЭС и др.) исследованы превращения Pd-частиц в реакциях кросс-сочетания.

Практическая ценность работы заключается в разработке методики захвата и визуализации наночастиц из раствора, позволяющая исследовать изменения их морфологии в процессе химической реакции. Найдено, что основная каталитическая активность изучаемых гетерогенных каталитических систем обусловлена отдельными атомами палладия на поверхности углеродной подложки, которые в процессе реакции вымываются в раствор и обеспечивают более 99% конверсии реагентов. Полученные результаты позволят подходить более направленно к дизайну/разработке нанесенных каталитических систем и создать оптимизированные гетерогенные каталитические

системы для реакций кросс-сочетания. Материал диссертации будет представлять большой интерес для специалистов в области органической химии, физической химии, катализа и может стать наглядным материалом для соответствующих курсов в образовательных процессах в различных высших химических учебных заведениях.

Оценка содержания и структуры диссертации

Структура диссертации является классической. Диссертация изложена на 147 страницах машинописного текста и состоит из общей характеристики диссертационного исследования (введение), литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка сокращений и условных обозначений, благодарности и списка цитируемой литературы (203 ссылки). Материал включает 7 таблиц, 5 схем и 55 рисунков.

Во **введении** описана актуальность темы, цели работы, а также научная новизна и практическая значимость. Целями исследования поставлены: изучение трансформаций Pd/C катализаторов в реакциях Хека и Сузуки, а также определение роли различных форм палладия в данных реакциях. При выборе процессов и объектов исследования учитывались следующие основные факторы: 1. потенциал реакций Хека и Сузуки; 2. активное использование соединений палладия в реакциях кросс-сочетания; 3. возможности электронной микроскопии высокого разрешения.

Во **второй части** (литературный обзор) рассмотрены основные вопросы и подходы, которые далее изучались в работе: природа палладиевого катализа в реакциях кросс-сочетания, трансформации палладиевых катализаторов в реакциях, лининг нанесенных катализаторов в растворе, применение допированных углеродных материалов в роли подложек для нанесенных катализаторов. Обзор, написанный ясным хорошим языком, дает полное представление об имеющейся в настоящее время информации по перечисленным проблемам.

Третья глава представляет собой экспериментальную часть, в которой приведены методики синтеза соединений, данные их анализа физико-химическими методами и другие экспериментальные данные.

Четвёртая часть посвящена описанию результатов диссертационной работы. В этом разделе представлены результаты по теоретическому и экспериментальному изучению сорбции к углеродной подложке наночастиц металлов из растворов, динамическим трансформациям палладиевых наночастиц в случае гетерогенного и гомогенного предшественника катализатора, изучение одиночных палладиевых атомов на поверхности углеродного материала в реакциях кросс-сочетания и динамических

трансформаций на атомарном уровне, а также синтез фосфор-допированных углеродных материалов и оценку роли природы подложки на полноту протекания реакций кросс-сочетания.

Содержательная часть диссертации завершается выводами.

Подтверждение опубликования основных результатов диссертации в научных изданиях. Основное содержание работ отражено в авторских публикациях. По материалам диссертации опубликовано 4 научные работы в ведущих рецензируемых научных журналах, включенных в перечень ВАК Министерства образования и науки РФ, 8 тезисов докладов на российских и международных конференциях. Опубликованные работы и автореферат диссертации в полной мере отражают содержание и выводы диссертационной работы. Выводы диссертации обоснованы соответствующим экспериментальным материалом и не вызывают сомнений.

По диссертационной работе имеются следующие **замечания**:

1. Синтез фосфор-допированной углеродной подложки из 1,2,3,4,5-пентафенилфосфола был исключен из рассмотрения из-за быстрого окисления этого соединения на воздухе. Пробовал ли диссертант провести данную реакцию в инертной атмосфере?
2. При рассмотрении механизма образования фосфор-содержащей подложки (рис. 49, диссертация) обсуждается два основных процесса – окисление (80%) и сшивка (20%). Как была проведена оценка доли каждого процесса?
3. Диссертантом был получен ряд интересных результатов, касающихся зависимости активности Pd-частиц от их размера и оценена их роль в изучаемых реакциях кросс-сочетаниях. Можно ли сделать вывод, что истинно гетерогенный каталитический процесс данных реакций невозможно провести на Pd/C системах?
4. В реакциях Хека и Сузуки, катализируемых палладием на прессованном графите, использовались миллиграммовые загрузки реагентов (8-19 мг), что снижает точность эксперимента и затрудняет, например, контроль температуры реакции и конверсии реагентов. Чем было обусловлено проведение реакций при невысоких загрузках относительно доступных реагентов?

Приведенные замечания не снижают ценности и значимости диссертационного исследования и не влияют на общее положительное впечатление от работы. По объему представленного материала, уровню обсуждения, подходам к исследованию, диссертация отвечает всем квалификационным требованиям.

Заключение

Диссертационная работа Галушко А.С. «Исследование динамических трансформаций палладиевых наночастиц в гетерогенных каталитических системах Pd/C и роли одиночных поверхностных атомов палладия в реакциях кросс-сочетания» по объему, научной новизне, практической значимости, достоверности полученных результатов полностью удовлетворяет требованиям ВАК, предъявляемым к диссертациям (п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (в ред. Постановления Правительства РФ от 21.04.2016 № 335)) и содержит научно обоснованные химические и технологические решения в области разработки методов, позволяющих изучать поведение палладиевых частиц, образующихся в растворе при использовании гомогенного и гетерогенного катализаторов, исследования динамических трансформаций наноразмерных палладиевых частиц, находящихся на углеродной подложке, в реакциях кросс-сочетаниях, а ее автор Галушко Алексей Сергеевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Доктор химических наук, заведующий лабораторией кремнийорганических и углеводородных циклических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН

Бермешев Максим Владимирович

«30» ноября 2020 г.

Адрес: 119991, Россия, Москва, Ленинский проспект, 29, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Института нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН.

Тел.: 8(495)647-59-27 доб. 3-01.

e-mail: bmv@ips.ac.ru

Подпись доктора химических наук, заведующего лабораторией Максима Владимировича Бермешева заверяю,

Заместитель директора Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН

А.Б. Куликов

