

В диссертационный совет 24.1.092.02 по защите диссертаций на соискание учёной степени доктора химических наук при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук

СОГЛАСИЕ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

Я, Чесноков Николай Васильевич, доктор химических наук, доцент, заместитель директора по научной работе Института химии и химической технологии СО РАН – обособленного подразделения ФГБНУ Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр СО РАН», даю своё согласие выступить в качестве официального оппонента по диссертации Мироненко Романа Михайловича на тему: «Палладиевые катализаторы на основе наноглобулярного углерода для реакций селективного гидрирования органических соединений» на соискание учёной степени доктора химических наук по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ и предоставить отзыв в диссертационный совет в установленном порядке.

В соответствии с Федеральным законом от 27.07.2006 № 152-ФЗ «О персональных данных» настоящим даю согласие на обработку моих персональных данных в целях включения в аттестационное дело для защиты диссертации соискателя. Согласие распространяется на следующие персональные данные: фамилия, имя, отчество; учёная степень; учёное звание; шифр специальности, по которой защищена диссертация; место основной работы; должность; контактный телефон, e-mail; научные публикации.

Также подтверждаю, что даю согласие на размещение полного текста отзыва на диссертацию и сведений об официальном оппоненте на сайте (портале) Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук в информационно-телекоммуникационной сети «Интернет» по адресу <https://zioc.ru/events/novosti-dissertacionnyix-sovetov> с момента подписания настоящего согласия.

Приложение: сведения об официальном оппоненте.

Доктор химических наук, доцент, заместитель директора по научной работе Института химии и химической технологии СО РАН – обособленного подразделения ФГБНУ Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр СО РАН»

Чесноков Николай Васильевич

Подпись д.х.н. Чеснокова Н.В. удостоверяю
Ученый секретарь ИХХТ СО РАН
к.х.н. Зайцева Ю.Н.



Сведения об официальном оппоненте
 по диссертации Мироненко Романа Михайловича
 «Палладиевые катализаторы на основе наноглобулярного углерода для реакций
 селективного гидрирования органических соединений» по специальности 1.4.14.
 Кинетика и катализ
 на соискание учёной степени доктора химических наук

Фамилия, имя, отчество	Чесноков Николай Васильевич
Гражданство	РФ
Ученая степень, наименование отрасли науки, научных специальностей, по которым защищена диссертация	Доктор химических наук (02.00.04)
Ученое звание	Доцент
Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук», обособленное подразделение Институт химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук
Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом	ФИЦ КНЦ СО РАН, КНЦ СО РАН ИХХТ СОРАН
Ведомственная принадлежность организации	Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Полное наименование кафедры	
Почтовый индекс, адрес организации	660036, г. Красноярск, Академгородок, д. 50, стр.24
Веб-сайт	http://www.icct.ru/
Телефон	+7(391) 205-19-46
Адрес электронной почты	cnv@icct.ru
Список основных публикаций в рецензируемых изданиях, монографии, учебники за последние пять лет по теме диссертации (не более 15 публикаций)	<ol style="list-style-type: none"> 1. Kaigorodov K.L., Tarabanko V.E., Smirnova M.A., Chesnokov N.V. Kinetics of Ring-Opening Polymerization of α-angelicalactone Initiated by Sodium and Aluminum Alcoxides // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. - 2023. - V. 16. - № 4. – P. 498-507. 2. Иванов И.П., Веприкова Е.В., Чесноков Н.В. Строение и сорбционные свойства активированных углей, полученных из предварительно карбонизованной коры кедр // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. 2022, Т. 15, № 5. С. 265-274.

3. Mikova N.M., Levdanskiy V.A., Skwortsova G.P., Zhizhaev A.M., Lutoshkin M.A., Chesnokov N.V., Kuznetsov B.N. Structure and properties of organic xerogels derived from tannins and ethanol lignins of the Siberian fir // Biomass Conversion and Biorefinery. 2021. V.11. Is.5. P. 1565–1573.
4. Kuznetsov B.N., Sudakova I.G., Garyntseva N.V., Tarabanko V.E., Chesnokov N.V. Djakovitch L., Rataboul F. Kinetic Studies and Optimization of Heterogeneous Catalytic Oxidation Processes for the Green Biorefinery of Wood // Topics in Catalysis. 2020. V. 63. N. 1-2 SI. P. 229-242
5. Веприкова Е.В., Иванов И.П., Чесноков Н.В., Кузнецов Б.Н. Структура и сорбционные свойства пористых углеродных сорбентов из коры осины // Химия растительного сырья. 2019. № 3. С. 325-333.
6. Иванов И.П., Веприкова Е.В., Чесноков Н.В. Влияние условий получения углеродных сорбентов из коры пихты на их структуру и сорбционные свойства // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. 2019, Т. 12, № 3. С. 423-433
7. Фетисова О.Ю., Микова Н.М., Чесноков Н.В. Кинетическое исследование термического разложения этанолигнинов пихты и осины // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 3. С. 289-297.
8. Mikova N.M., Skvortsova G.P., Mazurova E.V., Chesnokov N.V. Influence Exerted by Cross-Linking Effect on Properties of Sorbents Produced from As-pen and Larch Bark // Russian Journal of Applied Chemistry. - 2019. V. 92. No. 10. P. 1422–1431.
9. Белаш М.Ю., Веприкова Е.В., Иванов И.П., Кузнецов Б.Н., Чесноков Н.В. Получение пористых материалов различного назначения из луба коры березы // Химия в интересах устойчивого развития. 2019. №5. С.453-459

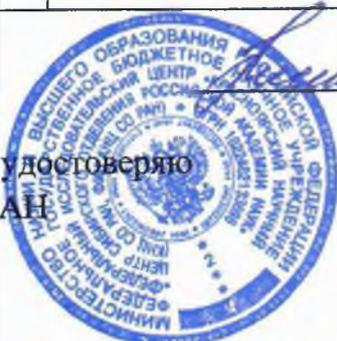
Являетесь ли Вы работником
Института органической химии

Не являюсь

им. Н.Д. Зелинского Российской Академии Наук (в том числе по совместительству)?	
Являетесь ли Вы работником (в том числе по совместительству) организации, где работает соискатель ученой степени, его научный руководитель?	Не являюсь
Являетесь ли Вы работником (в том числе по совместительству) организаций, где ведутся научно-исследовательские работы, по которым соискатель ученой степени является руководителем или работником организации-заказчика или исполнителем (соисполнителем)?	Не являюсь
Являетесь ли Вы членом Высшей аттестационной комиссии при Министерстве образования науки Российской Федерации?	Не являюсь
Являетесь ли Вы членом экспертных советов Высшей аттестационной комиссии при Министерстве образования науки Российской Федерации?	Не являюсь
Являетесь ли Вы членом диссертационного совета, принявшего диссертацию к защите?	Не являюсь
Являетесь ли Вы соавтором соискателя степени по опубликованным работам по теме диссертационного исследования?	Не являюсь

(Чесноков Н.В.)

Подпись д.х.н. Чеснокова Н.В. удостоверяю
 Ученый секретарь ИХХТ СО РАН
 к.х.н. Зайцева Ю.Н.



Чесноков

Отзыв

официального оппонента на диссертацию Мироненко Романа Михайловича «Палладиевые катализаторы на основе наноглобулярного углерода для реакций селективного гидрирования органических соединений», представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.14. - Кинетика и катализ

Катализаторы на углеродных подложках широко применяются в промышленных каталитических процессах. Особый интерес среди таких систем представляют палладиевые катализаторы на углеродных носителях. Благодаря богатой каталитической химии палладия, они нашли широкое применение в многочисленных процессах, охватывающих практически весь спектр реакций органического синтеза: гидрирование, изомеризация, дегидрирование, гидрогенолиз и окисление.

Несмотря на относительную простоту таких катализаторов, состоящих всего из двух компонентов, палладия и углеродной подложки, наличие большого разнообразия углеродных носителей, обладающих различными структурными и текстурными характеристиками, открывает широкие возможности для регулирования структуры и каталитических свойств нанесенного палладия.

Традиционно в качестве носителей для катализаторов Pd/C различные виды активных углей, благодаря их высокой удельной поверхности и относительно низкой цене. Данный тип пористых углеродных материалов в основном получают карбонизацией различных растительных материалов, ископаемых углей и т.п., с последующей активацией водяным паром или диоксидом углерода. Свойства конечного продукта во многом определяются природой исходного сырья и условиями термообработки (карбонизации и активации). Однако высокая неоднородность структурных и текстурных характеристик таких носителей во многом препятствует целенаправленному синтезу нанесенных катализаторов.

Это является причиной разработки новых типов углеродных носителей с определенными структурными и текстурными характеристиками. В настоящее время, в научных исследованиях, в качестве углеродных носителей для палладиевых катализаторов изучаются различные типы углеродных наноматериалов, таких как углеродные нанотрубки, углеродные нановолокна, фуллерены, графен, наноалмазы и другие. Однако перспективы широкого практического использования таких материалов, на мой взгляд, ограничены.

Наноглобулярный углерод (НГУ) является одним из наиболее распространенных наноструктурированных углеродных материалов. Промышленные технологии

производства НГУ, более известного под названием «технический углерод», позволяют получать большое число его разновидностей с воспроизводимыми и фиксированными значениями ключевых характеристик, таких как средний диаметр наноглобул, удельная площадь поверхности, размер пор и др., что позволяет рассматривать НГУ в качестве перспективного носителя для катализаторов. Следует отметить, что на момент постановки данной работы, влияние структурных и физико-химических свойств наноглобулярного углерода, природы предшественника палладия и способов его нанесения на наноглобулярный углерод на структуру и дисперсность нанесенных частиц палладия и их каталитические свойства были мало изучены.

Это позволяет сделать заключение о том, что диссертационная работа Мироненко Р.М., посвященная развитию научных основ синтеза нанесенных на наноглобулярный углерод палладиевых катализаторов и установлению закономерностей действия таких катализаторов в практически важных реакциях гидрирования органических соединений, безусловно, является актуальным и значимым с научной и практической точек зрения исследованием, а цель и задачи диссертации соответствуют современным направлениям развития науки о катализе.

Научная новизна. Полученные в работе основные результаты соответствуют критериям научной новизны, что подтверждается публикациями в высорейтинговых научных журналах. В качестве наиболее важных, следует отметить следующие результаты:

- автором впервые показано, что для катализаторов Pd/НГУ дисперсность наночастиц нанесенного палладия и характер их распределения на углеродной поверхности, во многом определяется структурой и физико-химическими свойствами наноглобулярного углерода, а также природой предшественника палладия и способом его нанесения на углеродный носитель.

- установлено, что электронное состояние и дисперсность палладийсодержащих наночастиц на поверхности НГУ можно регулировать, варьируя структуру и физико-химические свойства поверхности углеродной поверхности или введением второго активного металла (рутения).

- определены основные закономерности протекания реакций селективного гидрирования ароматических нитросоединений, ароматических альдегидов и функционализированных алкенов на катализаторах Pd/НГУ и показана возможность целенаправленного регулирования их каталитических свойств путём изменения структуры, морфологии и физико-химических характеристик наноглобулярного углерода.

- даны рекомендации по оптимизации состава катализаторов, условий их функционирования оценки стабильности катализаторов Pd/НГУ в жидкофазных реакциях гидрирования органических соединений.

Практическая значимость. Полученные в работе результаты и предложенные подходы могут быть использованы для синтеза не только палладиевых катализаторов, но и других перспективных катализаторов Me/C на основе наноглобулярного углерода, в том числе би- и полиметаллических для процессов синтеза и превращения органических соединений.

Диссертационная работа Мироненко Р.М. оформлена в соответствии с требованиями, предъявляемыми к научно-квалификационной работе на соискание ученой степени доктора наук. Диссертация имеет традиционную структуру, изложена на 361 странице, содержит 40 таблиц, 68 рисунков, 22 схемы и состоит из введения, шести глав, заключения, выводов, списка опубликованных по теме диссертации работ, списка сокращений, списка цитируемой литературы, содержащего 658 наименований и четырех приложений.

Во введении дано обоснование актуальности выполненного исследования, описано современное состояние и степень разработанности темы исследования, сформулированы цель и задачи работы, описаны научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, методология и методы исследования, положения, выносимые на защиту, личный вклад автора, представлена информация об апробации работы и дано описание структуры диссертации.

В первой главе приводится обзор литературных данных по теме работы. Рассмотрены и проанализированы: данные о механизме образования и строении наноглобулярного углерода, способах регулирования его структуры и физико-химических свойств; закономерностях формирования кластеров и наночастиц палладия на поверхности углеродных носителей; особенности гидрирования различных органических соединений на палладиевых катализаторах на основе наноглобулярного углерода.

Во второй главе приводится информация о материалах и реактивах, использованных в работе. Подробно описаны экспериментальные методики приготовления катализаторов и проведения экспериментов по гидрированию органических соединений. Приводится информация о физических и физико-химических методах, приборах и оборудовании, использованных для изучения структуры и физико-химических свойств углеродных носителей и катализаторов.

В третьей главе представлены результаты исследований процессов формирования палладийсодержащих активных центров в катализаторах на основе наноглобулярного

углерода. С использованием комплекса физико-химических методов детально изучены структура и физико-химические свойства четырех разновидностей наноглобулярного углерода, различающихся условиями получения. На основании данных, полученных при изучении процессов формирования наночастиц нанесенного палладия, установлены основные закономерности, связывающие структурные и текстурные характеристики различных типов наноглобулярного углерода с характером взаимодействия палладий-углерод и дисперсностью формируемых наночастиц палладия. Сформулированы рекомендации по выбору предшественника палладия.

В четвертой главе представлены результаты изучения селективного гидрирования ароматических нитросоединений на катализаторах Pd/НГУ. Основное внимание было уделено жидкофазному гидрированию этил-4-аминобензоата. Установлено, что гидрирование этил-4-нитробензоата на катализаторах Pd/НГУ протекает через ряд превращений, завершаемых образованием этил-4-аминобензоата. Обсуждается влияние природы, термической обработки наноглобулярного углерода, условий приготовления катализаторов Pd/НГУ, а также условий проведения реакции на скорость и селективность гидрирования этил-4-нитробензоата. Показана эффективность катализаторов Pd/НГУ в гидрировании и других замещённых ароматических нитросоединений. В завершение главы дана оценка возможности промышленного использования катализаторов Pd/НГУ для гидрирования этил-4-аминобензоата.

Пятая глава посвящена гидрированию ароматических альдегидов (бензальдегида и фурфурола) на катализаторах Pd/НГУ. Установлено, что в реакциях гидрирования бензальдегида и фурфурола катализаторы Pd/НГУ не уступают, а по некоторым показателям превосходят, палладиевые катализаторы на основе углеродных нанотрубок. Для реакции гидрирования фурфурола изучено влияние природы углеродного носителя и природы растворителя на показатели процесса. Оценены перспективы практического использования полученных результатов.

В заключительной, **шестой главе**, приведены результаты изучения селективного гидрирования функционализированных алкенов в присутствии катализаторов Pd/НГУ. Показано, что при гидрировании диэтил-2,3-(пропан-2-илиден)сукцината и O-, S-, N-виниловых производных, активность и селективность катализаторов определяются доступностью палладия, а также концентрацией кислородсодержащих групп на поверхности углеродного носителя, которая зависит от условий его получения. Проведена оценка стабильности палладиевых катализаторов на основе наноглобулярного углерода в реакциях жидкофазного гидрирования O-, S- и N-виниловых производных.

В **заключении** подведены основные итоги выполненного исследования и сформулированы преимущества и перспективы использования наноглобулярного углерода как носителя палладиевых катализаторов для реакций гидрирования органических соединений.

Достоверность и обоснованность результатов. Достоверность приведенных в работе результатов подтверждается использованием широкого комплекса современных физико-химических методов исследования структуры и физико-химических свойств углеродных носителей и катализаторов (рентгеновская дифрактометрия, спектроскопия комбинационного рассеяния, инфракрасная спектроскопия, просвечивающая электронная микроскопия, спектроскопия электронного парамагнитного резонанса, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия и др.), а также современных методов изучения каталитических реакций. Полученные автором результаты хорошо согласуются с литературными данными.

Основные результаты работы опубликованы в 26 статьях (в т.ч. 7 обзоров) в рецензируемых научных журналах рекомендованных ВАК и индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus и РИНЦ. Основные результаты работы были представлены и прошли апробацию на международных и российских научных форумах, что еще раз подтверждает достоверность и обоснованность представленных в работе результатов и выводов.

Работа соответствует специальности 1.4.14. Кинетика и катализ по следующим пунктам Программы данной специальности:

2. Установление механизма действия катализаторов. Изучение элементарных стадий и кинетических закономерностей протекания гомогенных, гетерогенных и ферментативных каталитических превращений. Исследование природы каталитического действия и промежуточных соединений реагентов с катализатором с использованием химических, физических, квантово-химических и других методов исследования.

3. Поиск и разработка новых катализаторов и каталитических композиций, усовершенствование существующих катализаторов для проведения новых химических реакций, ускорения известных реакций и повышения их селективности.

5. Научные основы приготовления катализаторов. Строение и физико-химические свойства катализаторов. Разработка и усовершенствование промышленных катализаторов, методов их производства и оптимального использования в каталитических процессах.

Автореферат полностью идентичен по содержанию диссертации и дает необходимую информацию о проведенных исследованиях, сделанных на их основании выводах и положениях, выносимых диссертантом на защиту.

По диссертационному исследованию имеются следующие вопросы и замечания:

1. В диссертации обсуждается адсорбция-десорбция субстрата в ходе каталитических превращений. Однако значения этого и других кинетических параметров (например, констант скоростей реакций) автор не приводит.

2. На рис. 52б (стр. 184) представлена зависимость скорости гидрирования этил-4-нитробензоата от температуры обработки носителя катализатора. Вместе с ней хорошо было бы привести зависимость TOF от суммарной концентрации кислородсодержащих групп.

3. В диссертации отсутствует информация о том, изменяется ли состояние нанесенного палладия под действием реакционной среды.

4. Почему при оценке стабильности в гидрировании O-, S-, N-виниловых производных (раздел 6.2.2) использовался только один катализатор, полученный с использованием полиядерных гидроксокомплексов Pd и носителя T900?

5. При изучении гидрирования бензальдегида биметаллические PdRu катализаторы показали более высокую эффективность по сравнению с монометаллическими образцами. Было бы интересно изучить свойства биметаллических катализаторов и в реакциях гидрирования других органических соединений, рассматриваемых в диссертации.

6. В главах 4 и 6 приводятся данные о стабильности катализаторов Pd/НГУ в условиях жидкофазного гидрирования органических соединений. В тоже время возможность регенерации катализаторов не обсуждается.

7. Планирует ли автор защитить патентами разработанные способы получения палладиевых катализаторов и способы регулирования их структуры и каталитических свойств?

Сделанные замечания не снижают общей положительной оценки диссертации и не ставят под сомнение основные результаты и выводы.

Рассматриваемая диссертационная работа является законченной научно-квалификационной работой, в которой на основании проведенных автором исследований разработаны научно обоснованные подходы к синтезу палладиевых катализаторов на основе наноглобулярного углерода, предложены методы регулирования структуры и каталитических свойств таких катализаторов и установлены основные закономерности их функционирования в практически значимых реакциях селективного гидрирования органических соединений.

Диссертационная работа Мироненко Романа Михайловича «Палладиевые катализаторы на основе наноглобулярного углерода для реакций селективного гидрирования органических соединений» по научной новизне, практической значимости,

достоверности результатов и обоснованности сделанных выводов полностью соответствует требованиям п.п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 N 842 (ред. от 25.01.2024), предъявляемым к докторским диссертациям, а её автор, Мироненко Роман Михайлович, заслуживает присуждения ему ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ.

Официальный оппонент

Чесноков Николай Васильевич
доктор химических наук, (специальность 02.00.04 – физическая химия)
доцент, заместитель директора по научной работе,
Институт химии и химической технологии СО РАН –
обособленное подразделение Федерального государственного
бюджетного научного учреждения «Федеральный
исследовательский центр «Красноярский научный центр
Сибирского отделения Российской академии наук»
Адрес: 660036, г. Красноярск, Академгородок, д. 50, стр.24
тел.: +7 391 205 19 46
e-mail: cnv@icct.ru

26 ноября 2024 г.

Н.В.Чесноков

Подпись Н.В. Чеснокова заверяю
ученый секретарь ИХХТ СО РАН, к.х.н.



С.А.Воробьев