

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, Локтева Екатерина Сергеевна, доктор химических наук, доцент, профессор кафедры физической химии химического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова», 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-dissertaczionnyix-sovetov> с момента подписания настоящего согласия.

Приложение: сведения об официальном оппоненте.
Доктор химических наук, доцент, профессор кафедры физической химии химического факультета Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова»

Локтева Екатерина Сергеевна



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	Локтева Екатерина Сергеевна
Гражданство	Российская Федерация
Учёная степень, наименование отрасли науки, научных специальностей, по которым защищена диссертация	Доктор химических наук (02.00.15)
Учёное звание	Доцент
Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова»
Сокращённое наименование организации в соответствии с уставом	ФГБОУ ВО МГУ
Ведомственная принадлежность организации	Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова
Полное наименование кафедры	Кафедра физической химии
Почтовый индекс, адрес организации	119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, химический факультет
Веб-сайт	http://www.chem.msu.ru/
Телефон	+7(495)939-33-37
Адрес электронной почты	les@kge.msu.ru
Список основных публикаций в рецензируемых изданиях, монографии, учебники за последние пять лет по теме диссертации (не более 15 публикаций)	1. Голубина Е.В., Локтева Е.С., Ерохин А.В., Мурзин В.Ю., Черникова В.С., Велигжанин А.А. Формирование активных центров нанесенных на наноалмазы никель-цинковых катализаторов селективного гидрирования фенилацетилена. Журнал физической химии, 2021,

	<p>том 95, № 3, с. 393-404</p> <p>2. Ростовщикова Т.Н., Локтева Е.С., Шилина М.И., Голубина Е.В., Маслаков К.И., Кротова И.Н., Брыжин А.А., Тарханова И.Г., Удалова О.В., Кожевин В.М., Явсин Д.А., Гуревич С.А. Метод лазерного электродиспергирования металлов для синтеза наноструктурированных катализаторов: достижения и перспективы Журнал физической химии, 2021, том 95, № 3, с. 348-373</p> <p>3. Клоков С.В., Локтева Е.С., Голубина Е.В., Маслаков К.И., Исайкина О.Я., Тренихин М.В. Палладий-кобальтовые катализаторы на углеродном носителе в гидродеchlorировании хлорбензола. Журнал физической химии, 2019 том 93, № 10, с. 1584-1600</p> <p>4. Lokteva E.S., Shishova V.V., Maslakov K.I., Golubina E.V., Kharlanov A.N., Rodin I.A., Vokuev M.F., Filimonov D.S., Tolkachev N.N. Bimetallic PdFe catalysts in hydrodechlorination of diclofenac: Influence of support nature, metal deposition sequence and reduction condition // Appl. Surf. Sci. - 2023. - V. 613. - P. 156022: 1-16.</p> <p>5. Lokteva E.S., Shishova V.V., Tolkachev N.N., Maslakov K.I., Kamaev A.O., Maksimov S.V., Golubina E.V. Hydrodehalogenation of 4-chlorophenol and 4-bromophenol over Pd-Fe/Al₂O₃: influence of catalyst reduction conditions // Mend. Comm. - 2022. - V. 32. - P. 249-252.</p> <p>6. Golubina E.V., Rostovshchikova T.N., Lokteva E.S., Maslakov K.I., Nikolaev S.A., Shilina M.I., Gurevich S.A., Kozhevin V.M., Yavsin D.A., Slavinskaya E.M. Role of surface coverage of alumina with Pt nanoparticles deposited by laser electrodispersion in catalytic CO oxidation // Appl. Surf. Sci. - 2021. - V. 536. - P. 147656: 1-13.</p> <p>7. Bryzhin A.A., Golubina E.V., Maslakov K.I., Lokteva E.S., Tarkhanova I.G., Gurevich S.A., Yavsin D.A., Rostovshchikova T.N. Bimetallic Nanostructured Catalysts Prepared by Laser Electrodispersion: Structure and Activity in Redox Reactions // Chem. Cat. Chem. - 2020. - V. 12. - P. 4396 – 4405.</p>
<p>Являетесь ли Вы работником Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской</p>	<p>Не являюсь</p>

академии наук (в том числе по совместительству)?	
Являетесь ли Вы работником (в том числе по совместительству) организации, где работает соискатель учёной степени, его научный руководитель?	Не являюсь
Являетесь ли Вы работником (в том числе по совместительству) организаций, где ведутся научно-исследовательские работы, по которым соискатель учёной степени является руководителем или работником организации-заказчика или исполнителем (соисполнителем)?	Не являюсь
Являетесь ли Вы членом Высшей аттестационной комиссии при Министерстве образования и науки Российской Федерации?	Не являюсь
Являетесь ли Вы членом экспертных советов Высшей аттестационной комиссии при Министерстве образования и 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



подпись (Локтева Е.С.)

Личную подпись 
ЗАВЕРЯЮ:
 Нач. отдела делопроизводства
 химического факультета МГУ

Паланская В.И.



ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертационной работе

Мироненко Романа Михайловича

«Палладиевые катализаторы на основе наноглобулярного углерода для реакций селективного гидрирования органических соединений»,
представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.14 – Кинетика и катализ

В области катализа представляют существенный интерес работы, направленные на выявление фундаментальных закономерностей, лежащих в основе каталитического действия тех или иных материалов, что позволяет двигаться в направлении подбора катализаторов на основе закономерностей типа «структура - свойство». Настоящая диссертационная работа посвящена детальной характеристике палладиевых катализаторов, нанесенных на глобулярный углерод, позволяющей сопоставить их структурные, текстурные, электронные параметры и каталитические свойства в восстановительных реакциях. Дело в том, что относительно дешевый и технологичный наноглобулярный углерод весьма перспективен для промышленного использования в качестве носителя катализаторов, однако ученые преимущественно концентрируются на изучении закономерностей приготовления и действия более затейливых углеродных структур типа нанотрубок, нановолокон, ультрадисперсных алмазов, фуллеренов и др., а вот взаимодействию палладия с наноглобулярным углеродом и особенностям работы катализаторов на этом носителе уделяется незаслуженно мало внимания. В то же время катализаторы на наноглобулярном углероде способны осуществлять широкий спектр реакций, из которых в данной работе сосредоточились на жидкофазном гидрировании ароматических нитросоединений, ароматических альдегидов и функционализированных алкенов.

Научная новизна работы обусловлена тем, что в ней в результате систематического исследования с использованием нескольких марок производимых промышленно типов технического наноглобулярного углерода показано, что структура и химия поверхности углеродных наноглобул, задаваемые условиями синтеза и постобработок НГУ, в существенной степени определяют природу взаимодействий в системе Pd/НГУ, дисперсность и электронное состояние формируемых наночастиц палладия, а также их каталитические свойства в восстановительных превращениях органических молекул различной природы. Впервые с высокими активностью и селективностью проведены каталитические синтезы анилинов из ряда

нитросоединений, бензилового спирта из бензальдегида, фурфуролового спирта или продуктов раскрытия фуранового кольца из фурфурола, этиловых производных алкенов из соответствующих О-, S-, N-виниловых производных алкенов на катализаторах Pd/НГУ или PdRu/НГУ.

Практическая ценность диссертации обусловлена в первую очередь тем, что каждая из использованных в ней марок НГУ является представителем целого класса материалов, и, следовательно, полученные при их использовании результаты можно распространить на широкий круг разновидностей НГУ. Кроме того, в работе разработаны эффективные пути синтеза востребованных в промышленности веществ - бензилового спирта (БС), который находит применение как растворитель лаков и смол, а также в качестве исходного соединения в промышленном синтезе ряда душистых веществ; азотсодержащего интермедиата для синтеза антибактериального препарата левофлоксацина; востребованных продуктов восстановительных превращений фурфурола, который получают из растительного сырья, получения диэтил-2,3-диизопропилсукцината (ДИПС), эффективного стереорегулирующего компонента титан-магниевого катализатора полимеризации олефинов. Разработан способ, пригодный для промышленного получения этил-4-аминобензоата (бензокаина) путём жидкофазного гидрирования этил-4-нитробензоата молекулярным водородом в присутствии Pd/НГУ.

Диссертация имеет значительный объем (361 страница текста), в некоторой степени из-за подробного обзора литературы и обширного списка цитируемой литературы из 658 наименований, и традиционную структуру: она включает введение, обзор литературы (глава 1), экспериментальную часть (глава 2), обсуждение результатов (главы 3–6), заключение, выводы, список сокращений и список литературы, а также 4 приложения. Диссертация содержит 68 рисунков, 22 схемы, 40 таблиц.

Глава 1 – обзор литературных данных – содержит описание способов получения и структуры глобулярных углеродов, палладиевых катализаторов на их основе, а также анализирует механизмы некоторых восстановительных процессов на таких катализаторах, имеющих отношение к данной работе. Эта глава написана на 90 страницах текста, что неудивительно в связи с тем, что материала по этой теме накоплено значительное количество. На основании анализа литературы сформулированы направления собственной работы автора, связанные с регулированием размера наноглобул, их поверхностной структуры путем функционализации или, наоборот, удаления функциональных групп путем термической обработки, и варьированием способов нанесения палладия на наноглобулярный углеродный носитель.

В главе 2 приведены сведения об экспериментальных методиках, использованных в диссертационной работе: описано приготовление катализаторов и проведение каталитических испытаний, охарактеризованы методы физико-химических исследований носителей и катализаторов.

В главе 3 изложены результаты работы, описывающие пути формирования палладийсодержащих активных центров в катализаторах Pd/НГУ в зависимости от условий получения, пост-обработок и химической природы прекурсора палладия. Характеризацию носителей и катализаторов проводили преимущественно методами ПЭМ, КР- и ИК-спектроскопии, РФА, сорбционными, а также титрованием по Бему. Продемонстрированы различия в размерах глобул и степени их агрегации в разных типах НГУ, полученных термическим, канальным и печным методами, и примененных в работе в качестве носителей для палладиевых катализаторов. При характеристике катализаторов дополнительно привлекали методы хемосорбции СО и термопрограммированного восстановления водородом. Метод РФЭС, хотя он и заявлен в числе использованных, в этой главе не применяли.

В главах 4, 5 и 6 описаны результаты и механизмы конкретных каталитических реакций, проведенных на катализаторах, включающих Pd/НГУ. В главе 4 речь идет о реакциях селективного гидрирования ароматических нитросоединений в присутствии катализаторов Pd/НГУ и влиянии таких параметров, как природа НГУ, его термическая обработка, условия реакции. Особое внимание уделено вопросам стабильности работы катализаторов. Проверена и продемонстрирована возможность гидрирования других азотсодержащих соединений, среди которых нужно отметить гидрирование 1-(2,3-дифтор-6-нитрофеноксипропан-2-он) (ДНП), сопровождаемое внутримолекулярной циклизацией с образованием 7,8-дифтор-3,4-дигидро-3-метил-2H-бензо[b][1,4]оксазина (ДДМБ), интермедиата в синтезе левофлоксацина. Это вещество является антибактериальным препаратом широкого спектра действия. Автор предлагает заменить никель Ренея палладиевым катализатором, причем оказалось, что такая замена катализатора на основе более дешевого никелевого на катализатор, включающий более дорогостоящий палладий, обеспечивает повышение селективности и предотвращение гидродефторирования, характерного для никелевой системы.

Глава 5 посвящена гидрированию ароматических альдегидов (бензальдегида и фурфурола), в ней продемонстрированы пути влияния природы НГУ и растворителя на эффективность катализаторов. Сравнение показало более высокую активность катализатора Pd/НГУ по сравнению с Pd/УНТ в гидрировании бензальдегида до бензилового спирта, причем

добавление рутения приводит к подавлению побочных реакций гидрогенолиза. Повышение эффективности достигалось также путем модификации рутением. Для демонстрации причин синергического действия палладия и рутения использовали комплекс физико-химических методов, включающий РФЭС.

Гидрирование фурфурола в водных растворах показало одинаковый состав продуктов на Pd/НГУ и Pd/УНТ, однако эффективность катализаторов на глобулярном углероде была выше. Например, такой катализатор 1,5 % Pd(ХК)/П278-Э позволил получить фурфуриловый спирт с 98%ной селективностью при конверсии около 46%. По мнению автора, это объясняется разным размером частиц палладия. Выявлена роль воды как дополнительного субстрата и переносчика водорода в ходе гидрирования в гидротермальных условиях, механизмы образования основных продуктов такой реакции и различие в селективности между Pd/НГУ и Pd/УНТ. Установлено влияние типа глобулярного углерода, использованного в качестве носителя, и положительное влияние снижения степени покрытия его поверхности кислородсодержащими функциональными группами на каталитические свойства. Показана перспективность применения полярных растворителей в этой реакции и обоснованы причины этого явления. В этой главе подробно изучено влияние природы растворителя на активность катализатора Pd/НГУ и селективность превращений фурфурола, предложены механизмы, объясняющие зависимость этих факторов от полярности и протоно-донорных свойств растворителя. Полученные результаты демонстрируют возможность направленного регулирования селективности превращений фурфурола на палладиевых катализаторах путем выбора растворителя.

В главе 6 изложены результаты работы по селективному гидрированию функционализированных алкенов с труднодоступными двойными связями (диэтил-2,3-ди(пропан-2-илиден)сукцината (ДПС), О-, S- и N-виниловых производных алкенов). В этом случае малопористые носители типа НГУ, которые обеспечивают присутствие палладия в катализаторах на внешней поверхности, обладают преимуществами перед обычными пористыми углеродными носителями: так, удалось впервые провести гидрирование ДПС с конверсией 50% в относительно мягких условиях (150°C, 5 Мпа) на катализаторе 5 % Pd(ХК)/К354. Экспериментально показано, что этот результат не связан с присутствием на поверхности НГУ кислородсодержащих групп кислотного характера, катализирующих позиционную изомеризацию алкенов. Высказано предположение о его связи с повышением полярности в результате изменения функционального покрова. В главе подробно изучено не только влияние природы НГУ, но и условий приготовления катализаторов, а

также оценена стабильность их работы при воздействии побочных продуктов восстановительных превращений перечисленных реагентов. В зависимости от носителя и прекурсора, катализаторы обладают различной селективностью, поскольку некоторые способны катализировать реакцию интермедиатов с растворителем (например, катализатор Pd/П278-Э – реакцию с метанолом), а другие не способны (катализатор Pd/T900, селективный в образовании этиловых продуктов). Стабильность катализатора 2 % Pd(ПГК)/T900 в реакционной среде оценена с применением двух методик – многоцикловых испытаний и «fresh start», когда после превращения субстрата в реакционную среду добавляли новые его порции. ВМБ, ВТД и ВК селективно превращались в этиловые производные в многоцикловом испытании, но выход и конверсия не достигали 100%. При гидрировании ВТД и ВМБ выход этиловых производных в первых циклах достигал >99 мол. %, но далее неуклонно снижался от цикла к циклу. Экспериментально доказано, что это снижение не связано с сильным изменением размера частиц палладия или потерей его в реакционную среду, а определяется отравлением содержащими серу и кислород винильными производными.

Диссертационная работа сочетает в себе два подхода – со стороны детального анализа физико-химических свойств катализаторов до, в процессе и после проведения каталитических испытаний, этот подход характерен для разработок промышленных катализаторов; и с точки зрения органической химии, который больше опирается на состав продуктов и анализ механизмов на основе литературных данных. С одной стороны, это придает диссертационной работе объемность, а с другой стороны открывает простор для развития работы по подтверждению предложенных механизмов с использованием дополнительных, например, спектроскопических методов.

При знакомстве с многоплановой и обширной диссертационной работой у оппонента возникли следующие замечания.

1. В заключении к литобзору заявлено, что одна из целей работы – варьирование размеров частиц НГУ. Однако, судя по распределениям наноглобул по размерам из данных ПЭМ, только один материал имеет существенные отличия от остальных, а для большинства максимум распределения глобул по размерам лежит в области 20-30 нм. Можно ли это различие считать значимым, с учетом разброса в размерах частиц в каждом из материалов?

2. В диссертации широко использован очень информативный для палладийсодержащих катализаторов метод термопрограммированного восстановления. Однако в работе в ряде случаев приведены профили ТПВ, записанные в узком диапазоне (например, 30-300°C или даже 30-110 °C), что

не позволяет убедиться в отсутствии иных пиков при более высоких температурах. В работе отсутствуют данные о том, при какой температуре начинается гидрирование данных углеродных материалов. Для двух катализаторов (кривые 3 и 4 на рис. 41) отчетливо видны пики выделения водорода примерно при 60°C, связанные с разложением гидрида палладия, которые могут накладываться на пик поглощения водорода в ходе восстановления палладия, но это не обсуждается в работе. Удивительно, что профили ТПВ катализаторов, полученные на обработанном аргоном при 900°C и необработанном носителях, практически не различаются, хотя после обработки при других температурах замечены закономерные изменения, связанные с удалением функциональных групп. Объяснение этого факта, представленное в работе, требует дополнительной проверки. Дискуссия о присутствии разных форм гидрида палладия на с. 162 была бы более полезной, если бы автор отнес аппроксимирующие пики к конкретным формам (альфа, бета и др.).

3. Рис. 48 в тексте диссертации не обсуждается, а он демонстрирует разное содержание палладия на поверхности в образцах 1 % Pd(ХК)/Т900 (а) и 1 % Pd(ПГК)/Т900 (б). Из текста неясно, одинаковым ли было время накопления сигнала ЭДА.

4. Учитывая значительные погрешности при определении размеров частиц методами хемосорбции СО и ПЭМ, разумно было бы рассчитать величины ТОФ по отношению к общему содержанию палладия и сравнить с приведенными в работе. Учитывая, что в табл. 22 большинство величин ТОФ определено неточно, так как поглощение водорода в ходе реакции было ниже $3 \text{ м}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$, разумно было бы привести величины скорости превращения ЭНБ в начальный промежуток времени.

5. На с. 185 описан эксперимент, подтверждающий возможность спилловера водорода в системе 1 % Pd(ХК)/К354. Интересно было бы подтвердить отсутствие (или все-таки наличие) спилловера водорода в системах, подвергнутых обработке аргоном при повышенных температурах с целью удаления кислородсодержащих групп.

6. Одной из целей работы была оценка влияния типа НГУ на каталитические свойства. Но в начале каждого из «каталитических» разделов просто констатировано, что в качестве носителей использовали те или эти материалы, без обоснования причин, по которым именно они выбраны для данного конкретного процесса гидрирования. То же замечание можно сделать по обоснованию выбора прекурсоров палладия.

7. Жидкофазное гидрирование О-, S- и N-виниловых производных алкенов проводили при соотношениях субстрат:катализатор 5:2 или даже 1:1. Можно ли в последнем случае считать Pd/НГУ катализатором?

8. Восприятие каталитических глав сильно затрудняет повсеместное использование аббревиатур, для понимания смысла нужно постоянно сверяться со списком сокращений. Примером может служить фраза «Для гидрирования виниловых эфиров ВМБ, ВМЦ, ВДБ и тиоэфира ВТД в качестве растворителя был использован метанол, а для гидрирования ВК – бензол».

Представленные замечания в основном носят характер пожеланий, поэтому они не снижают общего хорошего впечатления о диссертационной работе Мироненко Р.М. Работа написана очень хорошим языком, практически не содержит опечаток и несогласованных предложений, из нее виден богатый опыт автора в написании обзорных статей.

Автореферат адекватно отражает содержание работы.

Результаты работы опубликованы в двадцати шести статьях в журналах хорошего качества, включая семь обзорных статей, и представлены на многих конференциях высокого уровня. Содержание опубликованных работ полно отражает сущность проведенных исследований. 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.

В диссертационной работе на базе анализа физико-химических и каталитических свойств палладиевых катализаторов на различных разновидностях наноглобулярного углерода в ходе приготовления катализаторов и в реакциях жидкофазного гидрирования многочисленных

субстратов различной природы разработаны фундаментальные положения, совокупность которых можно квалифицировать как научное достижение, которые открывают возможности для разработки высокоселективных и производительных катализаторов процессов гидрирования нитросоединений, альдегидов, замещенных алкенов и иных типов органических молекул для получения востребованных в промышленности химических продуктов.

Учитывая актуальность, объем и достоверность проведенных исследований, научную новизну и практическую значимость полученных результатов считаю, что представленная диссертационная работа удовлетворяет всем требованиям, установленным п.п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ №842 от 24.09.2013 г. (с изменениями №335 от 21.04.2016 г., №748 от 02.08.2016г., № 650 от 29.05.2017г., № 1024 от 28.08.2017г., № 1168 от 01.10.2018г.), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук, а ее автор, Мироненко Роман Михайлович, заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.14 – Кинетика и катализ.

Официальный оппонент:

Профессор кафедры физической химии
Федерального государственного
бюджетного учреждения
высшего образования
«Московский государственный
университет имени М.В.Ломоносова»,
Доцент, д.х.н.
15.11.2024

 **Локтева Екатерина Сергеевна**

Подпись Локтевой Е.С. заверяю.

И.о. декана химического факультета МГУ,

Профессор

ФГБУВО «Московский государственный университет имени
М.В.Ломоносова»

Адрес: 119991 Москва, Ленинские горы д.1 строение 3

Химический факультет МГУ

Телефон +74959393337

e-mail: LES@kge.msu.ru

<https://istina.msu.ru/profile/Lokteva/>



 **Карлов С.С.**

Согласна на обработку моих персональных данных