



МИНОБРНАУКИ РОССИИ
федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение
высшего образования
«Иркутский государственный университет»
(ФГБОУ ВО «ИГУ»)

ПРОРЕКТОР ПО НАУЧНОЙ РАБОТЕ И
МЕЖДУНАРОДНОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ

К.Маркса ул., д.1, г. Иркутск, 664003
Тел.: (3952) 521-902 Факс: (3952) 20-13-07
ОКПО 02068226, ОГРН 1033801008218,
ИНН/КПП 3808013278/380801001

www.isu.ru, e-mail: prorectornir@isu.ru

07.10.2024 № 09-01-15/902

На № _____ от _____

Заместителю директора Федерального
государственного бюджетного
учреждения науки Институт
органической химии им.

Н.Д. Зелинского Российской академии
наук д-ру хим. наук

Елисееву Олегу Леонидовичу

СОГЛАСИЕ

ведущей организации

В ответ на Вашу просьбу № 12104-132/б.н.у.е. от 23.09.2024 г. федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Иркутский государственный университет» дает согласие выступить в качестве ведущей организации и предоставить отзыв 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.

Проректор по научной работе
и международной деятельности



К.В. Григоричев

Сведения о ведущей организации

по диссертации 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


Полное наименование организации	федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Иркутский государственный университет»
Сокращенное наименование организации	ФГБОУ ВО «ИГУ»
Место нахождения (страна, город)	Российская Федерация, г. Иркутск
Почтовый адрес	664003, Сибирский федеральный округ, Иркутская область, г. Иркутск, ул. Карла Маркса, д. 1
Телефон, адрес электронной почты, сайт (при наличии)	Телефон: +7 (3952) 521-900 e-mail: rector@isu.ru сайт: https://isu.ru/
Список публикаций работников ведущей организации по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	<ol style="list-style-type: none">1. Belykh, L. B., Sterenchuk, T. P., Skripov, N. I., Milenkaya, E. A., Kornaukhova, T. A., Skornikova, S. A., & Schmidt, F. K. (2024). Effects of Phosphorus Modifier and Support on the Properties of Palladium Catalysts in the Chemoselective Hydrogenation of Acetylenic Compounds. <i>Kinetics and Catalysis</i>, 65(1), 17-29.2. Belykh, L. B., Skripov, N. I., Milenkaya, E. A., Kornaukhova, T. A., Sterenchuk, T. P., Stepanova, Y. K., & Schmidt, F. K. (2024). Properties of Palladium-Phosphorus Catalysts Supported on HZSM-5 Zeolite in Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide. <i>Kinetics and Catalysis</i>, 65(2), 155-167.3. Belykh, L. B., Skripov, N. I., Sterenchuk, T. P., Milenkaya, E. A., Kornaukhova, T. A., & Schmidt, F. K. (2023). Effect of a phosphorus modifier on the behavior of palladium catalysts in direct synthesis of hydrogen peroxide. <i>Applied Catalysis A: General</i>, 664, 119330.4. Belykh, L. B., Skripov, N. I., Sterenchuk, T. P., Akimov, V. V., Tauson, V. L., Likhatski, M. N., ... & Schmidt, F. K. (2023). The First Application of Palladium-Phosphorus Catalysts in the Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide: Reasons for the Promoting Action of

- Phosphorus. *Kinetics and Catalysis*, 64(6), 804-814.
5. Belykh, L. B., Skripov, N. I., Sterenchuk, T. P., Kornaukhova, T. A., Milenkaya, E. A., & Schmidt, F. K. (2022). Competitive hydrogenation of alkynes and olefins: Application for the analysis of size sensitivity. *Molecular Catalysis*, 528, 112509..
 6. Skripov, N. I., Belykh, L. B., Sterenchuk, T. P., Kornaukhova, T. A., Milenkaya, E. A., & Schmidt, F. K. (2022). Specific Features of the Liquid-Phase Hydrogenation of 2-Butyne-1, 4-Diol under the Action of Palladium-Phosphorus Particles. *Kinetics and Catalysis*, 63(2), 197-206.
 7. Skripov, N. I., Belykh, L. B., Sterenchuk, T. P., Levchenko, A. S., & Schmidt, F. K. (2021). Reasons for the inverse dependence of the turnover frequency of hydrogenation of unsaturated compounds on palladium catalyst concentration. *Kinetics and Catalysis*, 62, 299-306.
 8. Belykh, L. B., Skripov, N. I., Sterenchuk, T. P., Akimov, V. V., Tauson, V. L., Milenkaya, E. A., & Schmidt, F. K. (2021). Structurally Disordered Pd-P Nanoparticles as Effective Catalysts for the Production of Hydrogen Peroxide by the Anthraquinone Method. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2021(44), 4586-4593.
 9. Belykh, L. B., Skripov, N. I., Sterenchuk, T. P., & Schmidt, F. K. (2020). The effect of crystallinity on selectivity of palladium catalysts in hydrogenation of 2-ethyl-9, 10-anthraquinone. *Catalysis Communications*, 146, 106124.
 10. Belykh, L. B., Skripov, N. I., Sterenchuk, T. P., Akimov, V. V., Tauson, V. L., Savanovich, T. A., & Schmidt, F. K. (2020). Role of phosphorus in the formation of selective palladium catalysts for hydrogenation of alkylanthraquinones. *Applied Catalysis A: General*, 589, 117293.
 11. Skripov, N. I., Belykh, L. B., Sterenchuk, T. P., Gvozдовskaya, K. L., Zherdev, V. V., Dashabylova, T. M., & Schmidt, F. K. (2020). Palladium-phosphorus nanoparticles as effective catalysts of the chemoselective hydrogenation of alkynols. *Kinetics and Catalysis*, 61, 575-588.

Ведущая организация подтверждает, что соискатель не является ее сотрудником и не имеет научных работ по теме диссертации, подготовленных на базе ведущей организации или в соавторстве с ее сотрудниками.

Проректор по научной работе
и международной деятельности
ФГБОУ ВО «ИГУ»



 К.В. Григоричев

«УТВЕРЖДАЮ»:

Проректор по научной работе и международной
деятельности ФГБОУ ВО «ИГУ», д-р социол.
наук



Григоричев К.В.

ноябрь 2024 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу 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

Реакция гидрирования относится к числу наиболее широко изучаемых каталитических процессов, имеющих большое теоретическое и практическое значение. Ее по праву называют одним из столпов химической индустрии, т.к. около 25% химических процессов хотя бы на одной стадии применяют каталитическое гидрирование. По образному выражению авторов обзора [G. Vile, D. Albani, N. Almora-Barrios, N. Lopez, and J. Perez-Ramirez //ChemCatChem 2016, 8, 21 – 33] «происходящие в связи с новыми стандартами безопасности, переходу к «зеленой» химии революционные изменения пробудили ото сна уже не совсем молодую «спящую красавицу»¹ и сделали её одной из самых ярких, интригующих и быстроразвивающихся исследовательских областей в катализе, способную, как и на заре своей юности, породить целый спектр новых концептуальных направлений исследований».

Представленная к защите диссертационная работа Мироненко Р.М. выполнена в этой области катализа. Она посвящена развитию научных основ синтеза палладиевых катализаторов селективного гидрирования органических соединений для практически значимых процессов и выяснению специфических закономерностей их функционирования. Изюминкой работы является использование в качестве носителя разновидностей наноглобулярного углерода (НГУ), «богатая» координационная химия поверхности которого благоприятствует различным типам связывания активного компонента, а отсутствие выраженной микропористости и глобулярная морфология обеспечивают повышенную доступность реагирующих молекул к наночастицам палладия в условиях жидкофазного гидрирования. Действительно, в связи с развитием нанотехнологий в последнее время большой интерес вызывает возможность применения фуллеренов, графенов, углеродных нанотрубок (УНТ), углеродных нановолокон (УНВ) в качестве носителей для катализаторов. Не обходят стороной и наноглобулярный углерод. Однако отсутствие систематических исследований в области формирования и функционирования катализаторов Pd/НГУ, направленных на экспериментальное обоснование взаимосвязи состав – свойство несомненно указывает на актуальность и своевременность предпринятого автором исследования.

¹ спящая красавица - гидрогенизационный катализ

Диссертационная работа Мироненко Р.М. оформлена и структурирована в соответствии с требованиями ВАК РФ. Она изложена на 361 странице машинописного текста, включает введение, основную часть (разбитую на главы), заключение, выводы и список цитируемой литературы из 658 наименований. Восприятие диссертации облегчает наглядное представление части материала в виде 68 рисунков, 22 схем и 40 таблиц. Часть экспериментального материала вынесена из основной части и отражена в 4 приложениях.

В литературном обзоре автором достаточно полно представлены и проанализированы сведения о механизмах формирования как наноглобулярных частиц углеродного носителя, так и нанокластеров палладия на их поверхности, а также общая характеристика рассматриваемых в диссертационном исследовании процессов гидрирования нитропроизводных, ароматических альдегидов, алкенов и свойств катализаторов Pd/C. Особое внимание уделено рассмотрению поверхности углеродной наноглобулы как трёхмерного макролиганда, возможным типам адсорбционных центров углеродной поверхности, анализу разнообразных кислородсодержащих групп, образующихся на стадии синтеза углеродного носителя из-за контакта с воздухом, и гетероатомных функциональных групп при функционализации поверхности углеродных наноматериалов. Автора отличает глубокое проникновение в материал и скрупулёзная его подача, а демонстрация, в частности, «внутреннего устройства» наноглобул НГУ на снимках ПЭМ ВР, а также мест локализации A_π -центров слабой (A_1), сильной (A_2) и необратимой (A_3) адсорбции на поверхности трёхмерной модели углеродной наноглобулы, дает образное восприятие объектов. Аналитический характер литературного обзора, включающего сведения из 401 источника в основном за период 2000–2024 гг., и уровень изложения материала позволяют рекомендовать его для аспирантов, студентов, специалистов – химиков, работающих в области катализа. Такой скрупулёзный подход к написанию качественного литературного обзора позволил автору четко сформулировать возможные пути для достижения поставленной цели.

Во второй главе традиционно представлены объекты и методы исследования, детально описаны применяемые методики подготовки реагентов, растворителей и прекурсоров.

Собственный материал диссертанта изложен в 3-6 главах.

Использованная Мироненко Р.М. методология и грамотный выбор объектов исследования позволили ему решить ряд нетривиальных научных задач.

Основные наиболее важные научные результаты диссертационного исследования заключаются в следующем.

На основании комплексного исследования структурных характеристик различных марок наноглобулярного углерода и композиций Pd/НГУ до и после восстановления прекурсоров Pd(II) водородом, проведенного с применением совокупности физических и физико-химических методов (РФА, ПЭМ, ТПВ, КР- и ИК-спектроскопия, метод БЭТ, метод Бёма), установлены основные закономерности и предложены подходы формирования высокодисперсных систем. В частности, на примере хлоридных комплексов палладия(II) и разных марок НГУ (например, 1% Pd(ХК)/Т900 и 1 % Pd(ХК)/К354) наглядно продемонстрировано, что высокая дисперсность катализаторов, получаемых в одинаковых условиях, может быть обусловлена как преобладанием слабых однородных адсорбционных центров на «гладкой» углеродной поверхности (A_1), так и повышенной концентрацией

кислородсодержащих групп, определяющих устойчивость закреплённых соединений палладия(II) и препятствующих укрупнению нанокластеров палладия(0).

Рассмотрены процессы, протекающие при высокотемпературной обработке наноглобулярных углеродных носителей в инертной атмосфере на примере канальной разновидности K354, связанные с изменением структуры и состоянием поверхности носителя; показана возможность применения данного подхода для регулирования гидрофобно-гидрофильных взаимодействий катализатор – субстрат.

Важнейшей составляющей проводимой работы является установление корреляционных зависимостей между структурными особенностями выбранных образцов НГУ, условиями формирования на их поверхности активных центров Pd и свойствами образцов в гидрировании ароматических нитросоединений, ароматических альдегидов и функционализированных алкенов. При анализе свойств палладиевых катализаторов в гидрировании представителей различных классов органических соединений автора отличает всестороннее рассмотрение и учет различных факторов. Показано, что высокая дисперсность катализаторов, локализация нанокластеров палладия на внешней поверхности углеродных наноглобул из-за отсутствия у наноглобулярного углерода выраженной микропористости, и как следствие этого доступность активных центров для реагирующих молекул в основном ответственны за высокую активность большинства изученных образцов в гидрировании. С инкапсулированием наночастиц Pd аморфным углеродом на стадии их высокотемпературной обработки, наблюдаемом при использовании в качестве прекурсоров комплексов палладия с органическими лигандами ($\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]_3$) связана их пониженная или даже нулевая активность в гидрировании ряда протестированных соединений: этил-4-нитробензоата, [(винилокси)метил]бензола, 1-(винилтио)додекана. Кроме того, различное содержание на поверхности разных марок НГУ функциональных кислородсодержащих групп, которые могут участвовать как в основном, так и побочном процессах, обуславливают дополнительное влияние носителя на свойства палладиевых катализаторов в зависимости от природы гидрируемого субстрата. Не менее важен анализ структурной чувствительности, отмеченный автором в гидрировании фурфурола на примере образцов 1.5% Pd/П278-Э и 1.5% Pd/УНТ.

Отдельного внимания заслуживает установление характера влияния прекурсора ($\text{H}_2[\text{PdCl}_4]$, $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]_3$, $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, $\{\text{K}_n[\text{Pd}(\text{OH})_2]_m\}\text{Cl}_n$) на дисперсность и свойства палладиевых катализаторов в гидрировании органических соединений, а также молекулярный дизайн активных центров, рассмотренный на примере биметаллических Pd–Ru сплавов, который позволил минимизировать нежелательные побочные реакции в ходе гидрирования бензальдегида, значительно повысив селективность образования бензилового спирта без снижения активности. Достаточно интересный результат, т.к. повышение селективности в результате модифицирования катализатора, чаще всего, достигается за счет уменьшения каталитической активности.

Не осталась без внимания и роль растворителя, который, в зависимости от природы гидрируемого субстрата, наряду с основной своей функцией, может выступать и как дополнительный субстрат (в гидрировании фурфурола, бензальдегида), снижая селективность по целевому продукту, а также в качестве сокатализатора, участвуя в генерации активных форм, если гидрирование протекает по механизму протон-электронного переноса. Установлено влияние самого субстрата на устойчивость

катализатора, особенно при гидрировании S-виниловых производных, обладающих лигандными свойствами по отношению к палладию. Показано, что при оптимизации состава катализатора и условий его функционирования необходимо учитывать динамическую природу системы катализатор – реагент – растворитель.

Глубокое понимание и учет различных факторов, влияющих на свойства образцов, позволили автору предложить ряд высокоэффективных катализаторов для гидрирования практически важных субстратов: этил-4-нитробензоата и других нитросоединений до соответствующих анилинов, бензальдегида до бензилового спирта, фурфурола до фурфурилового спирта или продуктов раскрытия фуранового цикла, а также различных O-, S-, N-виниловых производных до соответствующих этиловых производных, которые превосходят по активности и/или селективности аналогичные палладиевые катализаторы на активированном угле или углеродных нанотрубках (Pd/AУ, Pd/УНТ). Установленная стабильность катализаторов Pd/НГУ при многократном их использовании в гидрировании этил-4-нитробензоата с сохранением на каждом этапе высокого выхода целевого продукта – бензокаина (>99 мол. %) позволяет рекомендовать эти образцы (например, 1 % Pd(ПГК)/Т900) и сам метод каталитического гидрирования этил-4-нитробензоата для промышленного получения бензокаина. Это является блестящим подтверждением развиваемых в данном диссертационном исследовании научных представлений.

В целом работа, представляющая собой целостное оригинальное исследование, производит очень благоприятное впечатление и не вызывает принципиальной критики. При знакомстве с материалом диссертации возник ряд вопросов и замечаний дискуссионного характера.

- 1) Необычно сформулировано название диссертации «... катализатор на основе наноглобулярного углерода ...». Традиционно в словосочетании «катализатор на основе ...» имеют ввиду каталитически активный компонент.
- 2) Каковы причины различной частоты оборотов в гидрировании этил-4-нитробензоата под действием одинаковых по природе катализаторов с разным массовым содержанием палладия, например, образцов 1% Pd(ПГК)/Т900 и 2% Pd(ПГК)/Т900 или 1% Pd(ХК)/Т900 и 2% Pd(ХК)/Т900 (табл. 22, стр. 179)? Почему при близкой дисперсности катализаторов 1% Pd(ПГК)/Т900 и 1% Pd(Ас)/Т900 (определенной по данным хемосорбции СО) их частоты оборотов, рассчитанные на поверхностные атомы палладия, в гидрировании этил-4-нитробензоата отличаются более чем в 3 раза (табл. 22, стр. 179)?
- 3) Корректно ли связывать небольшую активность катализаторов, полученных с применением в качестве прекурсоров комплексов палладия с органическими лигандами (Pd₂(dba)₃, ([Pd(ОАс)₂]), в гидрировании этил-4-нитробензоата или других соединений только с инкапсулированием наночастиц Pd аморфным углеродом на стадии их высокотемпературной обработки? Ведь при расчете TOF на поверхностные атомы палладия, в дисперсности, определенной по импульсной хемосорбции СО, а не по данным ПЭМ, формально уже учтен так называемый «мертвый» палладий.
- 4) Сложно сравнивать активности моно- и биметаллических катализаторов Pd–Ru/П278-Э в гидрировании бензальдегида, т.к. в табл. 29 (стр. 208, строки 1–3, 7, 8) приводятся только конверсии за 1 ч, а данные о скоростях или поглощении водорода отсутствуют. В табл. 29 конверсия бензальдегида и селективность приведены через 1 ч от начала

процесса, в то время как время эксперимента составляло 5 ч. Какова цель и каковы результаты более длительных экспериментов (5 ч) после полной конверсии субстрата за 1 ч (табл. 29, строки 1-3, 6-7)?

- 5) Зачем подвергали высокотемпературной *восстановительной* обработке водородом катализатор, получаемый при использовании в качестве прекурсора комплекса $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$? Проводилось ли тестирование каталитических свойств образцов на основе комплекса $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ не подвергшихся высокотемпературной восстановительной обработке?
- 6) Проводился ли энергодисперсионный микроанализ распределения элементов вдоль линии для детализации распределения элементов в биметаллических Pd-Ru частицах наряду с исследованием их методами ПЭМ ВР, ЭДРС и РФЭС? На наш взгляд, для сравнения распределения частиц по размерам в образцах желательно приводить и коэффициент вариации, характеризующий степень полидисперсности.

Высказанные замечания ни в коей мере не снижают ценности диссертационного исследования, выполненного на высоком научном уровне. Научные результаты широко апробированы. По теме диссертации опубликована 51 работа, из них 26 статей (в том числе 7 обзоров) в рецензируемых отечественных и зарубежных изданиях.

Автореферат полностью отражает суть диссертации. Диссертация соответствует специальности 1.4.14. – Кинетика и катализ (химические науки), а именно п. 3 («Поиск и разработка новых катализаторов и каталитических композиций, ускорения известных реакций и повышения их селективности») и п. 5 («Научные основы приготовления катализаторов. Строение и физикохимические свойства катализаторов. Разработка и усовершенствование промышленных катализаторов, методов их производства и оптимального использования в каталитических процессах») направлений исследований паспорта научной специальности.

Полученные Мироненко Р.М. научные результаты имеют высокую значимость для дальнейших перспективных исследований в области гидрогенизационного катализа и представляют несомненный интерес для научных коллективов институтов химического профиля и сотрудников университетов: ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Институт нефтехимии и катализа (ФГБУН УФИЦ РАН), ФГБУН Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, МГУ им. М.В. Ломоносова, ФГБУН ФИЦ Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, ФГБОУ ВО МГУ (ИТХТ им. М.В. Ломоносова), ФГБОУ ВО НГУ, ФГБОУ ВО ОмГУ, ФГБОУ ВО «ИГУ», ФГБОУ ВО ИРНИТУ, а также ряда промышленных предприятий, в частности, АО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза».

По актуальности, уровню проведенных исследований, научной новизне, объему и практической значимости полученных результатов считаем, что диссертационная работа «Палладиевые катализаторы на основе наноглобулярного углерода для реакций селективного гидрирования органических соединений» Мироненко Романа Михайловича соответствует квалификационным требованиям пп. 9–14 «Положения о присуждении ученых степеней» ВАК РФ, предъявляемым к докторским диссертациям, а ее автор, безусловно, заслуживает присуждения ему ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.14 – Кинетика и катализ.

Материал диссертационной работы Мироненко Р.М. и отзыв на диссертацию рассмотрены и одобрены на заседании кафедры физической и коллоидной химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Иркутский государственный университет» (ФГБОУ ВО «ИГУ») (протокол № 4 от 12 ноября 2024 г.)

Отзыв составлен:

Д-р хим. наук, профессор,
профессор кафедры физической
и коллоидной химии
Тел.8(3952) 521-062
e-mail: aschmidt@chem.isu.ru



/А.Ф. Шмидт/

Д-р хим. наук, профессор,
профессор кафедры физической
и коллоидной химии
Тел.8(3952) 521-084
e-mail: belykh@chem.isu.ru



/Л.Б. Бельх/

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Иркутский государственный университет», 664003, г. Иркутск, ул. К. Маркса, 1, химический факультет.