



Минобрнауки России
Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки

Институт физической химии и электрохимии
им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук
(ИФХЭ РАН)

Ленинский проспект, д. 31, корп. 4. Москва. 119071.
Тел. (495) 955-46-01. Факс: (495) 952-53-08; e-mail: dir@phyche.ac.ru; <http://www.phyche.ac.ru>
ОКПО 02699292; ОГРН 1037739294230; ИНН/КПП 7725046608/772501001

15.10.2025 № 12105-ОК/1483

На № _____ от _____

Председателю диссертационного совета
24.1.092.02 в федеральном
государственном бюджетном учреждении
науки Институте органической химии им.
Н. Д. Зелинского Российской академии
наук (ИОХ РАН) по адресу: 119991, г.
Москва, Ленинский проспект, 47.

Настоящим письмом подтверждаю согласие на назначение Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук ведущей организацией по кандидатской диссертации Картавой Кристины Евгеньевны на тему: «Раскрытие циклов циклогексана и декалина на гетерогенных родийсодержащих катализаторах: влияние носителя, модифицирующих добавок и способа приготовления», представленной к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14 — Кинетика и катализ (химические науки).

Сведения, необходимые для внесения информации о ведущей организации в автореферат Картавой К.Е. и для размещения на сайте ИОХ РАН прилагаются.

Директор ИФХЭ РАН
член-корреспондент РАН
доктор химических наук, профессор



Буряк А.К.

Сведения о ведущей организации

по диссертации Картавой Кристины Евгеньевны на тему: «Раскрытие циклов циклогексана и декалина на гетерогенных родийсодержащих катализаторах: влияние носителя, модифицирующих добавок и способа приготовления», представленной к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14 — Кинетика и катализ (химические науки).

Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук
Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом	ИФХЭ РАН
Ведомственная принадлежность	Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Почтовый индекс, адрес организации	119071, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4
Веб-сайт	https://www.phyche.ac.ru/
Телефон	+7 (495) 955 46 01
Факс	+7 (495) 952 53 08, +7 (495) 633 77 02
Адрес электронной почты	dir@phyche.ac.ru

Список публикаций работников по теме диссертации за последние 5 лет:

- 1) Dmitrienko, A.A., Kroitor, A.P., Demina, L.I., Kirakosyan, G.A., Gorbunova, Y.G., Tsivadze, A.Y., Martynov, A.G., Sorokin, A.B. How far is far? Weak noncovalent interactions govern enantioselective cyclopropanation catalyzed by ruthenium phthalocyanine with remote (R)-BINOL substituents. *Journal of Catalysis*, Volume 452, 2025, 11644.
- 2) Vorotyntsev, M.A., Zader, P.A., Goncharova, O.A., Konev, D.V. Mechanism and Kinetics of Non-Electroactive Chlorate Electroreduction via Catalytic Redox-Mediator Cycle Without Catalyst's Addition (EC-Autocat Process). *Molecules*, 30 (16), 2025, 3432.
- 3) Koval', K.A., Kryukov, A.Y., Treshkina, Y.I., Morozov, A.N., Selina, O.E., Emets, V.V., Ashikhmin, S.N., Izvol'skii, I.M., Desyatov, A.V. Influence of the Catalyst Production Method on the Properties of Synthesized Carbon Nanotubes for Electrochemical Systems. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 99 (5), 2025, pp. 1105 - 1111.
- 4) Pavlov, V.S., Ponomareva, O.A., Bruter, D.V., Dobryakova, I.V., Kostyukov, I.A., Grinevich, O.I., Buryak, A.K., Zholobenko, V.L., Ivanova, I.I. Deactivation of NaY in Aniline Alkylation with Methanol: Accumulation Kinetics, Composition, and Localization of Coke Deposits. *Petroleum Chemistry*, 65 (4), 2025, pp. 450 - 459.
- 5) Yu Vinogradov, K., Shafigulin, R.V., Davydov, V.A., Tokranova, O., Korchagin, V., Radina, M.V., Sokolov, V., Bulanov, V. Catalyst Based on Palladium-Modified MIL-

53(Al) Pyrolysate for ORR in Alkaline Media. ChemCatChem, 17 (4), 2025, e202401538.

- 6) Zalte, R.R., Festa, A.A., Demidov, S.A., Awuku, S.O., Golubenkova, A.S., Mironov, Y.Y.U., Golantsov, N.E., Storozhenko, O.A., Novikov, A.P., Voskressensky, L.G. Total synthesis of the taraxacine A natural product via Ag(I)-catalysed imidate-alkyne cyclization. Organic and Biomolecular Chemistry, 23 (6), 2024, pp. 1386 – 1393.
- 7) Gavrilov, K.N., Chuchelkin, I.V., Gavrilov, V.K., Firsin, I.D., Trunina, V.M., Shiryaev, A.A., Shkirdova, A.O., Bermesheva, E.V., Tafeenko, V.A., Chernyshev, V.V., Zimarev, V.S., Goulioukina, N.S. Application of mixed phosphorus/sulfur ligands based on terpenoids in Pd-catalyzed asymmetric allylic substitution and Rh-catalyzed hydrogenation. Organic and Biomolecular Chemistry, 22 (31), 2024, pp. 6362 - 6369.
- 8) Khanin, D.A., Kuznetsov, V.V., Makhno, D.D., Dushik, V.V., Ruban, E.A. Synthesis of Pt(WC) Catalysts for the Hydrogen Evolution Reaction (HER) by Platinum Deposition under Open Circuit Conditions. Russian Journal of Electrochemistry, 60 (12), 2024, pp. 957 - 968.
- 9) Fionov, Y., Khlusova, K., Chuklina, S., Mushtakov, A., Fionov, A., Zhukov, D., Averin, A.D., Zhukova, A. High-Performance Ni/Al₂O₃-(Zr + Ce)O₂ catalysts for syngas production via ethanol dry reforming. Fuel, 376, 2024, 132685.
- 10) Kumandin, P.A., Antonova, A.S., Novikov, R.A., Vasilyev, K.A., Vinokurova, M.A., Grigoriev, M.S., Novikov, A.P., Polianskaia, D.K., Polyanskii, K.B., Zubkov, F.I. Properties and Catalytic Activity of Hoveyda-Grubbs-Type Catalysts with an S → Ru Coordination Bond in a Six-Membered Chelate Ring. Organometallics, 42 (3), 2023, pp. 218 – 234.
- 11) Solovtsova O.V., Men'shchikov I.E., Shkolin A.V., Fomkin A.A., Khozina E.V., Shiryaev A.A. ZrBDC-Based Functional Adsorbents for Small-Scale Methane Storage Systems. Adsorption Science and Technology, 2022 (10), № 1, 2022, pp. 1-20
- 12) Korchagin, O.V., Bogdanovskaya, V., Vernigor, I.E., Radina, M.V., Andreev, V.N. Carbon nanotubes doped with nitrogen, modified with platinum or platinum-free for alkaline H₂-O₂ fuel cell. Materials Today Communications, 33, 2022, 104584.
- 13) Kuznetsov, V.V., Podlovchenko, B.I., Frolov, K.V., Volkov, M.A., Khanin, D.A. The Use of Galvanic Displacement for Synthesizing Pt/Carbide (Mo₂C, ZrC, NbC) Catalysts Highly Active in the Hydrogen Evolution Reaction. Russian Journal of Electrochemistry, 58 (10), 2022, pp. 896 - 906.

Секретарь Ученого совета Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук

К.Х.Н.



И.Г. Варшавская

Минобрнауки России



**Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки
Институт физической химии и электрохимии
им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук
(ИФХЭ РАН)**

Ленинский проспект, д. 31, корп. 4. Москва. 119071.
Тел. (495) 955-46-01. Факс: (495) 952-53-08; e-mail: dir@phyche.ac.ru; <http://www.phyche.ac.ru>
ОКПО 02699292; ОГРН 1037739294230; ИНН/КПП 7725046608/772501001

07.11.2025 № 12105-01.12/1467

«УТВЕРЖДАЮ»

На № _____ от _____

Директор ФГБУН Института физической
химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина
РАН, член-корреспондент РАН, доктор
химических наук, профессор



Буряк А. К.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук на диссертацию Картавовой Кристины Евгеньевны «Раскрытие циклов циклогексана и декалина на гетерогенных родийсодержащих катализаторах: влияние носителя, модифицирующих добавок и способа приготовления», представленной к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14 — Кинетика и катализ (химические науки).

В условиях глобального ужесточения экологических нормативов, таких как стандарты «Евро-5» и выше, и одновременного роста потребления углеводородных ресурсов, нефтеперерабатывающая промышленность сталкивается с комплексной задачей увеличения выпуска высококачественных моторных топлив. Одним из наиболее проблемных направлений является производство дизельных топлив, чьи ключевые характеристики —

экологичность и воспламеняемость – находятся в сложной корреляции. Традиционное сырье содержит значительное количество нафтеновых, полиароматических углеводородов и гетероатомных соединений, которые не только являются канцерогенами, но и выступают основной причиной низкого цетанового числа, определяющего период задержки воспламенения в двигателе.

Стандартная промышленная гидроочистка эффективно решает задачу гидрогенолиза гетероатомов (серы, азота) и частичного гидрирования ароматических структур, снижая их содержание до нормируемых значений. Однако, этого недостаточно для кардинального улучшения топлива. Процесс практически не затрагивает цетановый индекс, поскольку насыщение ароматических колец до нафтеновых не приводит к формированию алканов с высоким цетановым числом. В связи с этим, стратегическим направлением становится разработка не просто очистки, а именно облагораживания фракций, направленного на глубокое преобразование молекулярного состава.

Предложенное в диссертационной работе Картавой К.Е. решение для повышения цетанового числа компонентов дизельного топлива, основанное на гидрировании нафтеновых структур с селективной деструкцией циклов, с целью образования алканов линейного и умеренно разветвленного строения, демонстрирует значительный прикладной потенциал. Разработка и создание высокоэффективных катализаторов для процессов гидрогенизации составляет актуальную научную проблему. Особое внимание в исследовании уделено установлению взаимосвязей между физико-химическими характеристиками каталитических систем и их каталитическими свойствами в реакциях циклических превращений углеводородов при различных температурах. Системный подход к решению поставленных задач подтверждает научную новизну и теоретическую ценность выполненной работы.

В работе Картавой К.Е. в качестве модельного нафта для изучения реакции раскрытия шестичленного углеводородного кольца рассматривается циклогексан как простейший С₆-циклический углеводород, обладающий относительно невысокой стабильностью. Родийсодержащие каталитические системы, изученные в данной работе, сочетают в себе кислотную и металлическую функции, и представляются наиболее оптимальными для улучшения качества дизельного топлива из-за достаточно высокой активности и селективности к продуктам раскрытия кольца и более низкой селективности к изомеризации и гидрокрекингу.

Цель диссертационной работы Картавой К.Е. заключалась в разработке гетерогенных родийсодержащих катализаторов и исследовании влияния свойств носителя, модифицирующих добавок и способа их приготовления на активность в реакции раскрытия шестичленных циклов циклических углеводородов на примере циклогексана и декалина. Автором для достижения цели был сформулирован и решен ряд задач: синтезированы родийсодержащие гетерогенные катализаторы с использованием различных носителей, модифицирующих добавок, методов приготовления и прекурсоров родия; полученные материалы были исследованы рядом физико-химических методов анализа (РФЭС, СЭМ-РСМА, РФА, ПЭМ, ТПВ-Н₂, ИК спектроскопия диффузного отражения (DRIFT), низкотемпературная адсорбция азота); изучены каталитическая активность и селективность полученных катализаторов в реакциях раскрытия шестичленных циклов циклогексана и декалина.

Научная новизна и практическая значимость диссертационной работы Картавой К.Е. состояла в том, что: впервые проведено комплексное исследование влияния оксидного носителя на физико-химические свойства родиевых катализаторов, а также на их активность и селективность в реакции раскрытия шестичленных циклов в циклических углеводородах на

катализаторах с различными носителями с варьированием их составов как в качественном, так и в количественном отношении; предложены высокоэффективные гетерогенные катализаторы на основе родия с оптимальной кислотностью оксидного носителя, в частности, с использованием коммерческого носителя на основе диоксида кремния с добавками оксидов магния и кальция; показано, что наиболее эффективным способом приготовления родийсодержащих катализаторов является осаждение наночастиц металлического Rh на оксидный носитель; проведены испытания полученных в работе катализаторов в реакции раскрытия шестичленного цикла в бициклическом нафтене – декалине.

Автором впервые изучено влияние добавок щелочноземельных и переходных металлов, вводимых в состав Rh-содержащих катализаторов методом пропитки носителя по влагоемкости растворами прекурсоров, на активность систем в раскрытии цикла молекулы циклогексана и распределение продуктов. Проведено систематическое исследование активности систем на основе ZrO_2 в зависимости от допирующей добавки оксидов редкоземельных металлов, а также содержания церия в составе носителей $Ce_xZr_{1-x}O_2$. Установлено влияние способа нанесения родия на структурные характеристики катализаторов на основе ZrO_2 и их активность в реакции раскрытия цикла циклогексана как компонента модельного сырья.

Проведенные исследования апробированы Картавой К.Е. при участии автора в 3 международных конференциях, материалы работы опубликованы в 4 статьях в рецензируемых научных изданиях.

Работа Картавой К.Е. представлена на 129 страницах, содержит 58 рисунков и 23 таблиц, что свидетельствует о значительном объеме систематизированного теоретического и экспериментального материала. Работа построена классическим образом, состоит из глав Введение, Обзор литературы, Экспериментальная часть, Результаты и их обсуждение,

Результаты и выводы, Список литературы. Список литературы включает 121 источник.

Глава 1 «Введение» содержит обоснование актуальности работы и проблематики повышения качества дизельного топлива, предложены варианты решения данной задачи, сформулирована цель исследования, обсуждены научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

В главе 2 представлен обзор научной литературы, который содержит сведения о кинетических и термодинамических параметрах реакции раскрытия цикла нафтеновых углеводородов, механизмах их превращения и составе продуктов в зависимости от типа носителя и состава активного компонента катализаторов. Масштабность и комплексность систематизированного материала свидетельствует о глубокой проработке темы. Обзор литературы в полной мере охватывает современное состояние исследований в данной области, а выводы к обзору обобщают и формулируют проблему, решаемую в рамках диссертационной работы. Глава 2 включает в себя три раздела, первый раздел посвящен проблематике повышения цетанового числа, во втором разделе рассмотрены механизмы реакций раскрытия нафтеновых циклов. В третьем разделе Главы 2 рассмотрены различные каталитические системы, включающие объемный перечень монометаллических и биметаллических катализаторов.

В главе 3 представлены методики синтеза носителей и катализаторов на их основе, описана методология проведения каталитических экспериментов и исследований состава и структуры материалов физико-химическими методами.

Глава 4 «Результаты и их обсуждение» содержит основные результаты проделанной работы. Автор приводит данных по каталитической активности синтезированных родийсодержащих образцов и результатам физико-химических методов исследования, показывая связь между ними. Среди

изученных каталитических систем особое внимание уделяется влиянию свойств носителя и модифицирующих добавок на селективность катализаторов в реакции раскрытия цикла циклогексана. Так, для систем на основе ZrO_2 показано, что введение WO_3 в носитель ZrO_2 позволяет повысить селективность

образования н-гексана, кроме этого, наиболее селективным катализатором по н-гексану (селективность $\approx 77\%$) является образец с добавкой TiO_2 . Определен оптимальный метод нанесения родия на оксидный носитель ZrO_2 среди изученных – осаждение на носитель наночастиц Rh из раствора.

Для каталитических систем на основе кислотного носителя Al_2O_3 показано, что введение добавки CaO позволяет заметно увеличить конверсию нафтена, а в ряде случаев повысить и селективность образования н-гексана. Катализаторы Rh/ Al_2O_3 , полученные при использовании разных прекурсоров родия, были изучены в реакции раскрытия C6-циклов декалина. Установлено, что для получения катализатора оптимально использование нитрата родия $Rh(NO_3)_3$.

В заключении автор суммирует результаты исследования, и в разделе Результаты и выводы перечисляет найденные закономерности.

Автореферат в полной мере отражает результаты проделанной работы.

По работе имеется ряд вопросов и замечаний:

1. При приготовлении катализаторов разными методами будет ли различаться размер частиц родия? И как это может повлиять на активность катализатора?
2. В работе приводится распределение пор по размерам, а для катализатора важным параметром является удельная поверхность. Какую роль играет распределение частиц?
3. Целесообразно ли использование цеолитов в качестве носителей для родиевых катализаторов в данной реакции?

4. Вопрос касается выбора объекта исследования. Почему был выбран именно циклогексан в качестве субстрата и родий в качестве металла? Чем определялся выбор субстрата?

Перечисленные замечания носят дискуссионный характер и не затрагивают существа работы. По актуальности, научной новизне и практической значимости работа соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (Постановление Правительства Российской Федерации 24 сентября 2013 года №842), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук.

Диссертация отвечает паспорту специальности 1.4.14 «Кинетика и катализ» по п. 3 «Поиск и разработка новых катализаторов и каталитических композиций, усовершенствование существующих катализаторов для проведения новых химических реакций, ускорения известных реакций и повышения их селективности» и п. 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».

Соискатель Картавова К.Е. заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14 — Кинетика и катализ.

Диссертация рассмотрена на совместном коллоквиуме Лаборатории синтеза и исследования сорбентов и Лаборатории сорбционных процессов ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН 15 октября 2025 г. (протокол №1249).

Отзыв подготовил заведующий Лабораторией сорбционных процессов, д.ф.-м.н. Фомкин Анатолий Алексеевич.

Отзыв заслушан и утвержден на совместном коллоквиуме Лаборатории синтеза и исследования сорбентов и лаборатории сорбционных процессов ФГБУН

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН 15 октября 2025 г. (протокол № 1249).

На обработку персональных данных «СОГЛАСЕН»
Фомкин Анатолий Алексеевич



«15» октября 2025 г.

E-mail: fomkinaa@mail.ru, тел. +7 (495)955-44-19

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук

Адрес: 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4

E-mail: dir@phych.ac.ru; тел. +7 (495) 955 46 01.

Сайт организации: <https://www.phych.ac.ru/>

Подпись заведующей Лабораторией сорбционных процессов, д.ф.-м.н.
Фомкина Анатолий Алексеевича «ЗАВЕРЯЮ»

Секретарь Ученого совета Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук

К.Х.Н.



Варшавская И.Г.

«15» октября 2025 г.