

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ



Ордена Трудового Красного Знамени
Институт нефтехимического
синтеза им. А.В. Топчиева
Российской академии наук
(ИНХС РАН)

119991, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, 29
Тел.: (495) 952-59-27, Факс: (495) 633-85-20
Эл. почта: tips@ips.ac.ru; <http://www.ips.ac.ru>

ОКПО 02699518; ОГРН: 1027739824991;
ИНН: 7725009733; КПП: 772501001

25.04.2025 № 12103-65/2171.1-102-3

На № 12103-69/б.н-у.с от 18.04.2025

Председателю диссертационного
совета 24.1.092.02 при ИОХ РАН

Чл.-кор. РАН Лapidусу А.Л.

Ленинский пр-т., д.65, Москва,
119991

Глубокоуважаемый Лapidус Альберт Львович!

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук выражает согласие выступить в качестве ведущей организации по диссертации Рыбочкина Павла Владимировича на тему: «Биогибридные палладиевые катализаторы на бактериальных клетках: синтез, характеристика и применение в реакциях кросс-сочетания» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14 – Кинетика и катализ.

Отзыв будет подготовлен в соответствии с требованиями и направлен в диссертационный совет в установленные сроки.

Приложение: сведения об организации – 2 стр.

Директор, чл.-корр. РАН



А.Л. Максимов

Исполнитель: Голубева Ю.М.
Тел. 84959544275
golubeva@ips.ac.ru

Сведения о ведущей организации

по диссертации Рыбочкина Павла Владимировича на тему: «Биогибридные палладиевые катализаторы на бактериальных клетках: синтез, характеристика и применение в реакциях кросс-сочетания» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14 – Кинетика и катализ

Полное наименование	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук
Сокращенное наименование	ФГБУН «Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева» РАН (ИНХС РАН)
Ведомственная принадлежность	Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Почтовый адрес	119991, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, 29
Телефон	+7(495)955-42-01
Адрес электронной почты	director@ips.ac.ru
Адрес официального сайта в сети «Интернет»	http://www.ips.ac.ru/
Название структурного подразделения, составляющего ОТЗЫВ	
Список основных публикаций работников ведущей организации по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет	
1. Alentiev D. A., Bermeshev M. V., Volkov A. V., Petrova I. V., Yaroslavtsev A. B. Palladium Membrane Applications in Hydrogen Energy and Hydrogen-Related Processes // <i>Polymers</i> – 2025. – Vol. 17, – I. 6. – P. 743. https://doi.org/10.3390/polym17060743	
2. Карпов Г. О., Мангов М. К., Бермешев М. В. Комплексы палладия с фосфин-тиоэфирными лигандами в аддитивной полимеризации норборнена и его производных // <i>Журнал прикладной химии</i> – 2024. – Т. 97, – № 1. – С. 21–30. https://doi.org/10.31857/S0044461824010031	
3. Guseva M. A., Lezhnin P. P., Alentiev D. A., Zaitsev K. V., Bermeshev M. V. One-step synthesis of monosilicon-substituted norbornenes with siloxane and aryl fragments and their polymerization // <i>Polymer Science, Series C</i> – 2023. – Vol. 65, – P. 196–205. https://doi.org/10.1134/S1811238223700248	
4. Adreyanov F. A., Alentiev D. A., Lunin A. O., Borisov I. L., Volkov A. V., Finkelshtein E. S., Ren X.-K., Bermeshev M. V.. Polymers from organosilicon derivatives of 5-norbornene-2-methanol for membrane gas separation // <i>Polymer</i> – 2022. – Vol. 256. –P. 125169 https://doi.org/10.1016/j.polymer.2022.125169	

5. Bermesheva E. V., Medentseva E. I., Khrychikova A. P., Wozniak A. I., Guseva M. A., Nazarov I. V., Morontsev A. A., Karpov G. O., Topchiy M. A., Asachenko A. F., Danshina A. A., Nelyubina Y. V., Bermeshev M. V.. Air-stable single-component pd-catalysts for vinyl-addition polymerization of functionalized norbornenes // *ACS catalysis* – 2022. – № 12. – P. 15076–15090. <https://doi.org/10.1021/acscatal.2c04345>

6. Nifant'ev I. E., Salakhov I. I., Ivchenko P. V. Transition Metal-(μ -Cl)-Aluminum Bonding in α -Olefin and Diene Chemistry // *Molecules* – 2022. – Vol. 27, – № 21. <https://doi.org/10.3390/molecules27217164>

7. Karpov G. O., Ren X.-K., Melnikova E. K., Bermeshev M. V. Activation of Pd-precatalysts by organic compounds for vinyl-addition polymerization of a norbornene derivative // *Chemical Communications* – 2021. – Vol. 57, – I 35. – P. 4255–4258 <https://doi.org/10.1039/D1CC00546D>

8. Zarezin D. P., Rudakova V. A., Bykov V. I., Bermeshev M. V. Metal chlorides supported on silica as efficient catalysts for selective isomerization of endo-tetrahydrodicyclopentadiene to exo-tetrahydrodicyclopentadiene for JP-10 producing // *Fuel* – 2021. – Vol. 288. – P. 119579. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119579>

9. Nazarov I. V., Bermesheva E. V., Potapov K. V., Khesina Z. B., Il'in M. M., Melnikova E. K., Bermeshev M. V. Palladium complex with tetrahydronaphthyl-substituted diimine ligand as a catalyst for polymerization of norbornenes and diazoacetates // *Mendeleev Communications* – 2021. – Vol. 31, – № 5, – P. 690–692. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2021.09.032>

Ведущая организация подтверждает, что соискатель и его научный руководитель не являются ее сотрудниками и соискатель не имеет научных работ по теме диссертации, подготовленных на базе ведущей организации или в авторстве с ее сотрудниками.

Список публикаций ИНХС РАН заверяю

Ученый секретарь ИНХС РАН
д.х.н., доц. Ю. П. Прохоров



МИНОБРНАУКИ РОССИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ



Ордена Трудового Красного Знамени
Институт нефтехимического
синтеза им. А.В. Топчиева
Российской академии наук
(ИНХС РАН)

119991, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, 29
Тел.: (495) 952-59-27, Факс: (495) 633-85-20
Эл. почта: tips@ips.ac.ru; <http://www.ips.ac.ru>

ОКПО 02699518; ОГРН: 1027739824991;
ИНН: 7725009733; КПП: 772501001

13.05.2025 № 12103-65/217+102/1
На № 12104-70/б/н у.с. от 21.04.2025

Председателю диссертационного
совета ИОХ РАН 24.1.092.02

чл.-корр.РАН

Лapidус А. Л.

Глубокоуважаемый Альберт Львович!

На ваш запрос №12104-70/б/н у.с. от 21.04.2025 направляю Вам отзыв ИНХС РАН как ведущей организации по диссертации Рыбочкина Павла Владимировича на тему: «Биогибридные палладиевые катализаторы на бактериальных клетках: синтез, характеристика и применение в реакциях кросс-сочетания», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14 – Кинетика и катализ.

Приложение: Отзыв на диссертационную работу – 2 экз.

Ученый секретарь ИНХС РАН

Д.Х.Н.



Ю.В. Костина

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор ФГБУН Институт
нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева
Российской академии наук
чл.-корр. РАН, д.х.н.



А. Л. Максимов

« 12 » мая 2025 г

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу

Рыбочкина Павла Владимировича

**«Биогибридные палладиевые катализаторы на бактериальных клетках:
синтез, характеристика и применение в реакциях кросс-сочетания»,**
представленную на соискание ученой степени
кандидата химических наук по специальности

1.4.14 – «Кинетика и катализ»

Актуальность темы исследования

Доля промышленных процессов, осуществляемых с помощью гетерогенных катализаторов, достигает 80–90 %, а палладиевые катализаторы занимают важное место в лабораторном и промышленном синтезе. Высокой активностью обладают наночастицы палладия. Известным подходом к их стабилизации является нанесение наночастиц на различные носители, что обеспечивает возможность многократного использования катализатора. Помимо существующих физических и химических способов получения наночастиц палладия и их нанесения, в настоящее время изучают биологический путь формирования наночастиц металлов, который заключается в применении клеток микроорганизмов и биологических веществ. Биологический способ отмечают за возможность получать наночастицы в узком диапазоне размеров, без

значительных энергозатрат или применения опасных веществ, помимо этого клетки бактерий являются точной копией друг друга, что должно обеспечить постоянство поверхности биологического носителя. Дополнительным преимуществом является то, что при биологическом синтезе не требуется стадии восстановления, как в некоторых подходах пропитки или осаждения носителя предшественником металла. Однако среди существующих по этой теме работ мало посвящённых применению сформированных и/или нанесённых на бактериальные клетки наночастиц палладия, как катализаторов реакций. Точный механизм формирования наночастиц палладия в присутствии клеток бактерий неизвестен. Именно в этой **актуальной** области выполнено диссертационное исследование Рыбочкина П.В. Диссертационная работа Рыбочкина П.В. посвящена приготовлению катализатора, представляющего собой наночастицы Pd на бактериях *Parasoccus yeei* ВКМ В-3302, его характеризации и применению в реакциях Мизороки-Хека и Сузуки-Мияуры. Учитывая недостаточную разработанность данного научного направления, можно считать, что исследования в этой области являются **актуальными**.

Структура и содержание работы

Рецензируемая диссертация построена традиционным образом, состоит из введения, обзора научной литературы по теме работы, материалов и методов, результатов и их обсуждения, основных результатов и выводов, благодарностей, списка литературы, списка используемых сокращений и условных определений. Материал диссертации изложен на 124 страницах машинописного текста, содержит 41 рисунок, 13 схем и 9 таблиц. Список литературы содержит 272 источника.

Во **введении** соискатель приводит актуальность темы исследования, ставит цель и формулирует задачи исследования, описывает научную новизну и практическую значимость работы, указывает личный вклад в выполнении работы, пройденную апробацию, методы исследования и положения, выносимые на защиту.

Обзор литературы посвящён наночастицам палладия на различных носителях. Сначала соискатель приводит краткую информация о нанесённых палладиевых катализаторах, после чего следует обзор существующих углеродных материалов и других носителей для наночастиц палладия. От носителей автор переходит к физическим и химическим методам получения и нанесения наночастиц металлов, в частности палладия. В следующем разделе обзора приведён биологический способ получения наноразмерных форм палладия, включающий использование экстрактов растений, грибов, водорослей дрожжевых и бактериальных клеток. В завершающей части обзора соискатель описывает соответствие биологического способа формирования наночастиц палладия принципам зелёной химии и в заключении подводит итог преимуществ применения бактерий в качестве носителей для наночастиц металлов.

В материалах и методах приведены материалы и методы, использованные соискателем в работе. Описаны экспериментальные процедуры изучения катализатора физико-химическими методами и тестирования катализатора в реакциях Мизороки-Хека и Сузуки-Мияуры. В методиках приведены все необходимые для воспроизведения экспериментов данные. Приготовленный в работе катализатор, представляющий собой наночастицы палладия на бактериях *Parasoccus yeei* ВКМ В-3302, охарактеризован методами: рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией, масс-спектрометрией с индуктивно-связанной плазмой, микро-рентгенофазовым анализом и электронной микроскопией. Катализатор испытывали в реакциях Мизороки-Хека и Сузуки-Мияуры с разными субстратами, проверяли на возможность многократного использования, проводили кинетические эксперименты. Результаты, полученные в ходе экспериментов, приведены в главе Результаты и их обсуждение.

Глава результаты и их обсуждения содержит несколько частей. В начале показано, что присутствие клеток не препятствует значительному искажению результатов эксперимента. Далее речь идёт о варьировании условий приготовления катализатора Pd/P. *yeei* и его характеристика. Приготовленный катализатор был испытан в реакциях Мизороки-Хека и Сузуки-Мияуры на

возможность использования с разными субстратами; способность к многократному использованию. Проведено исследование кинетики реакции Мизороки-Хека с приготовленным катализатором. В заключительной части предложен способ снижения вымывания металла с поверхности клеток путём внедрения бактерий с наночастицами палладия в кремнийорганический материал. В результате исследования был приготовлен и охарактеризован биогибридный катализатор, представляющий собой наночастицы палладия на бактериальных клетках, по активности и селективности сопоставимый с наночастицами палладия на активированном угле. Предложенная методика приготовления катализатора проста и не требует высокой квалификации специалиста. Интересным является наблюдение о росте селективности образования 4-нитро-стильбена с ростом температуры при кинетических исследованиях. Дополнительно предложен подход к повышению срока службы катализатора путём внедрения в модифицированный кремнезём.

Основные результаты и выводы отражают главные результаты диссертационного исследования и сформулированные на их основе выводы.

Список литературы оформлен грамотно и содержит 272 ссылки.

Достоверность результатов обеспечена использованием современных физико-химических методов анализа для характеристики катализатора и анализа результатов проведения реакций кросс-сочетания.

Полученные результаты по теме диссертационного исследования опубликованы в 4 статьях в научных изданиях, входящих в базы данных Scopus или Web of Science. **Основные результаты** научного исследования достаточно хорошо апробированы и представлены на всероссийских и международных конференциях. Содержание автореферата соответствует тексту диссертации, материал изложен последовательно и структурно.

Научная новизна диссертационной работы Рыбочкина П.В. включает следующие пункты:

1. Впервые использованы бактерии *Paraccocus yeei* ВКМ В-3302 в качестве носителей наноразмерных форм палладия и разработаны новые биогибридные палладиевые катализаторы.

2. Наночастицы палладия формируются снаружи и внутри клетки бактерий, причём средний размер наночастиц внутри бактерий меньше, чем на её поверхности.

3. Применение в приготовлении катализатора живых клеток способствует формированию наноразмерных форм палладия и стабилизации наночастиц металла меньшего, чем при использовании термически инактивированных бактерий, размера.

4. Использование нитрата палладия в приготовлении катализатора приводит к гибели *P. yeei*, что негативно сказывается на выходах продукта реакции Мизороки-Хека.

5. Внедрив *Pd/P. yeei* в кремнийорганический материал, можно уменьшить вымывание палладия с биологического носителя, что увеличивает срок службы катализатора.

Работа П.В. Рыбочкина сконцентрирована на поиске и разработке новых катализаторов и каталитических композиций, что соответствует пункту 3 паспорта специальности 1.4.14 – Кинетика и катализ: «Поиск и разработка новых катализаторов и каталитических композиций, усовершенствование существующих катализаторов для проведения новых химических реакций, ускорения известных реакций и повышения их селективности».

В работе есть неточности, которые носят не принципиальный дискуссионный характер. Вместе с тем это не снижает ценность и значимость диссертационного исследования и не влияет на общее положительное впечатление от данной работы.

Таким образом, представленная на рассмотрение диссертация П.В. Рыбочкина является законченной квалификационной работой, характеризующейся целостностью и внутренним единством. Диссертация полностью соответствует требованиям п.п. 9-14 Положения ВАК «О порядке

присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 с изменениями Постановления Правительства РФ от 26 октября 2023 года № 1786 в текущей редакции, предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата химических наук, а ее автор, Рыбочкин Павел Владимирович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14 – Кинетика и катализ.

Отзыв на диссертационную работу и автореферат рассмотрены, обсуждены и утверждены на заседании секции Органической химии Ученого совета ИНХС РАН 12.05. 2025 года, протокол № 2.

12.05.2025

Заведующий Лабораторией органического катализа
ИНХС РАН

доктор химических наук



Асаченко А.Ф.

Сведения о составителе отзыва:

Асаченко Андрей Федорович, доктор химических наук, почтовый адрес: г. Москва, ул. Вавилова, д. 58к2, кв. 130, тел.:+79253806186, адрес электронной почты: aasachenko@ips.ac.ru, наименование организации Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН), должность: заведующий лабораторией

Подпись д.х.н. А.Ф. Асаченко удостоверяю

Ученый секретарь ИНХС РАН,

доктор химических наук

Адрес организации: 119991, Москва, Ленинский проспект, 29, тел.

8(495)9544275, e-mail:tips@ips.ac.ru



Костина Ю.В./