



МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«МИРЭА – Российский технологический университет»
РТУ МИРЭА

просп. Вернадского, д. 78, Москва, 119454
тел.: (499) 215 65 65 доб. 1140, факс: (495) 434 92 87
e-mail: mirea@mirea.ru, http://www.mirea.ru

10.08.2020 № -49-г.ч.

на № _____ от _____

Заместителю председателя
диссертационного совета
Д 002.222.02 на базе Федерального
государственного бюджетного
учреждения науки
«Институт органической химии
им. Н.Д. Зелинского РАН»

д.х.н., проф. А.Ю. Стахееву

Уважаемый Александр Юрьевич!

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет» выражает согласие выступить в качестве ведущей организации по диссертационной работе Рассолова Александра Викторовича на тему «Pd-Ag катализаторы с регулируемой структурой поверхности в селективном гидрировании замещенных алкинов», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.15 – Кинетика и катализ и представить официальный отзыв.

Приложение: сведения о ведущей организации – 2 экз.

Первый проректор,
ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский
технологический университет», д.х.н.



Н.И. Прокопов

Сведения о ведущей организации

по кандидатской диссертации Рассолова Александра Викторовича на тему «Pd-Ag катализаторы с регулируемой структурой поверхности в селективном гидрировании замещенных алкинов», представленной к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.15 — Кинетика и катализ

- 1. Полное и сокращенное наименование организации:** Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА — Российский технологический университет» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (РТУ МИРЭА)
- 2. Ведомственная принадлежность:** Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
- 3. Место нахождения:** г. Москва, проспект Вернадского, 78
- 4. Почтовый адрес:** 119454 г. Москва, проспект Вернадского, 78
- 5. Список публикаций сотрудников организации по теме диссертации за последние 5 лет (не более 15):**
 - 5.1. Shamsiev R. S. Mechanism of CO oxidation by oxygen in the presence of palladium(II) bromide complexes: a quantum chemical modeling // *Russian Chemical Bulletin*. – 2020. – V. 69, Issue 4. – P. 647-652.
 - 5.2. Shamsiev R. S., Sokolov I. E., Danilov F. O., Flid V. R. Theoretical Study of the Mechanism of Propionic Acid Deoxygenation on the Palladium Surface // *Kinetics and Catalysis*. – 2019. – V. 60, Issue 5. – P. 627-634.
 - 5.3. Shamsiev R. S., Danilov F. O. Theoretical modeling of mechanisms of phenylacetylene and styrene hydrogenation on the Pd(100) surface // *Russian Chemical Bulletin*. – 2019. – V. 68, Issue 9. – P. 1656-1661.
 - 5.4. Finkelshtein E. I., Shamsiev R. S. Spectral and structural properties of carotenoids - DFT and thermochemical calculations // *Journal of Molecular Structure*. – 2019. – V. 1197. – P. 583-593.
 - 5.5. Efremov G. E., Bovyrina E. A., Katsman E. A., Shamsiev R. S., Temkin O. N. Kinetic model of ethylene oxidation by p-benzoquinone in solutions of cationic

palladium(II) complexes in a binary acetonitrile—water solvent // *Russian Chemical Bulletin*. – 2019. – V. 68, Issue 7. – P. 1366-1375.

5.6. Shamsiev R. S., Finkelshtein E. I. Adsorption of phenylacetylene and styrene on palladium surface: a DFT study // *Journal of Molecular Modeling*. – 2018. – V. 24, Issue 7. – P. 143.

5.7. Shamsiev R. S., Danilov F. O., Flid V. R., Shmidt E. Y. Theoretical modeling of the interaction of phenylacetylene and styrene molecules with Pd{111} // *Russian Chemical Bulletin*. – 2017. – V. 66, Issue 12. – P. 2234-2240.

5.8. Berenblyum A. S., Danyushevsky V. Y., Kuznetsov P. S., Katsman E. A., Shamsiev R. S. Catalytic methods for the manufacturing of high-production volume chemicals from vegetable oils and fats (review) // *Petroleum Chemistry*. – 2016. – V. 56, Issue 8. – P. 663-671.

6. **Телефон:** +7 (499) 215-65-65

7. **Адрес электронной почты:** mirea@mirea.ru

8. **Сайт организации:** <https://www.mirea.ru/>

Верно

Первый проректор

ФГБОУ ВО

«МИРЭА – Российский технологический университет»

д.х.н.



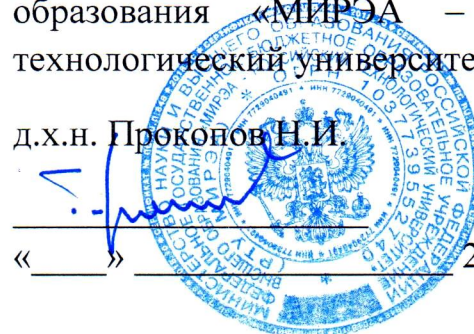
Прокопов Н.И.

УТВЕРЖДАЮ

Первый проректор Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет»

д.х.н. Прокопов Н.И.

« » 2020 г.



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу

РАССОЛОВА АЛЕКСАНДРА ВИКТОРОВИЧА

«Pd-Ag катализаторы с регулируемой структурой поверхности в селективном гидрировании замещенных алкинов», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности
02.00.15 – Кинетика и катализ.

Актуальность темы исследования

Повышение селективности действия гетерогенных нанесенных катализаторов на основе наночастиц благородных металлов является актуальной задачей современной каталитической химии. Одной из основных причин недостаточной селективности катализаторов этого класса является неоднородность структуры активных центров на поверхности металлических наночастиц, что приводит к протеканию каталитического процесса по различным маршрутам. Возможным решением этой проблемы является создание биметаллических катализаторов, на поверхности которых атомы активного металла изолированы друг от друга атомами металла неактивного в исследуемом процессе. Такой подход позволяет сформировать структуру термодинамически стабильных одноатомных активных центров с идентичными адсорбционно-каталитическими характеристиками и существенно увеличить селективность катализатора.

Диссертация Рассолова А.В. посвящена исследованию процесса формирования изолированных активных центров Pd₁ на поверхности биметаллических сплавных Pd-Ag наночастиц и изучению их каталитических свойств в селективном гидрировании замещенных алкинов. В качестве объектов исследования в настоящей работе использовались катализаторы с

различным соотношением компонентов, нанесенные на различные модификации оксида алюминия. На основании проведенных физико-химических и каталитических исследований были установлены условия, необходимые для образования стабильных одноатомных центров Pd₁, изолированных друг от друга атомами Ag, на поверхности Pd-Ag наночастиц, что позволило существенно увеличить селективность протекания реакции гидрирования замещенных алкинов в соответствующие алкеновые соединения. Таким образом, тема диссертационной работы Рассолова Александра Викторовича является, безусловно, актуальной и перспективной.

Структура и содержание работы

Диссертационная работа Рассолова А.В. имеет традиционную структуру и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения полученных результатов, выводов, списка сокращений и условных обозначений. Текст изложен на 152 страницах машинописного текста, включает 9 таблиц, 45 рисунков и список цитированной литературы из 263 работ отечественных и зарубежных авторов.

Во **Введении** сформулирована цель работы, обоснована ее актуальность, указана научная новизна.

В главе **Обзор литературы** приводится детальный анализ публикаций по изучаемому вопросу. Рассмотрены методы увеличения степени однородности активных центров гетерогенных катализаторов, проанализирована роль моноатомных катализаторов со структурами «single-site heterogeneous catalysts» и «single-atom alloy catalysts» как перспективных каталитических систем различных каталитических процессов. Кроме того, приведены подробные данные по применяемым в настоящее время каталитическим системам на основе Pd-Ag композиций. Обзор охватывает большой массив современных публикаций ведущих мировых каталитических журналов. Проведенный анализ литературы позволил автору ясно и детально сформулировать цель и задачи диссертационной работы.

В **Экспериментальной части** подробно изложены методики синтеза катализаторов, а также исследования их структуры современными физико-химическими методами (ПЭМ, ТПВ-Н₂, ТПД-Н₂, РФА, ИК спектроскопия адсорбированного СО). Подробно описана также методика проведения каталитических испытаний синтезированных катализаторов в реакции селективного жидкофазного гидрирования замещенных алкинов.

Третья глава - **Результаты и обсуждение** - состоит из четырех частей. Первая часть (§3.1) посвящена выбору методики синтеза биметаллических Pd-Ag катализаторов, обеспечивающие формирование биметаллических

наночастиц заданного состава на поверхности Al_2O_3 . Во второй части (§3.2) представлены результаты структурных исследований биметаллических катализаторов, а также установлены необходимые условия образования устойчивой структуры изолированных активных центров Pd₁ на поверхности Pd-Ag наночастиц. В третьей части (§3.3) обсуждаются результаты испытаний полученных катализаторов в селективном гидрировании различных замещенных алкинов и выявлены основные закономерности, связывающие структуру активных центров и каталитические характеристики. В заключительной части (§3.4) изучена возможность направленного регулирования структуры поверхности Pd-Ag катализаторов и их каталитических свойств методом адсорбционно-индуцированной сегрегации.

Научная новизна, теоретическая и практическая значимость

Полученные автором результаты носят как фундаментальный, так и прикладной характер и являются оригинальными. Несомненным достоинством работы является детальное исследование процесса образования изолированных активных центров в составе биметаллических нанесенных Pd-Ag катализаторов с различным соотношением компонентов. Подобное исследование для Pd-Ag систем было выполнено впервые. Кроме того, исследована степень устойчивости активных центров в зависимости от соотношения компонентов в катализаторе, устойчивость в условиях высокотемпературных обработок, а также в присутствии молекул с высокой энергией адсорбции.

По результатам каталитических экспериментов были выявлены основные факторы, оказывающие влияние на характер протекания реакции селективного гидрирования интернальных и терминальных алкинов на сплавных Pd-Ag катализаторах с изолированной структурой активных центров, а также предложен эффективный метод управления поверхностной структурой Pd-Ag катализаторов и их каталитическими характеристиками путем поверхностной сегрегации Pd, индуцированной адсорбцией молекул CO или O₂.

Установленные автором закономерности могут служить основой для разработки новых и совершенствования имеющихся каталитических систем гидрирования замещенных алкиновых соединений.

Достоверность основных положений и выводов

Достоверность полученных результатов обеспечена использованием комплекса современных физико-химическими методами исследования катализаторов (ТПВ-H₂, ТПД-H₂, РФА, ИК-спектроскопии диффузного отражения адсорбированного CO), а также хорошей воспроизводимостью

экспериментальных данных в пределах заданной точности. Выводы диссертационной работы являются обоснованными и отражают основные результаты проведенного исследования. Результаты работы опубликованы в рецензируемых научных журналах и докладывались на научных конференциях разного уровня.

Степень обоснованности научных положений и выводов работы

Положения, выносимые на защиту, имеют значительную научную новизну, обоснованы и экспериментально доказаны. Выводы соответствуют содержанию работы, основаны на большом объеме экспериментальных данных, которые согласуются с литературными данными и полностью соответствуют заявленным цели и задачам исследования. Полученные Рассоловым А. В. результаты имеют несомненную практическую ценность.

Соответствие содержания автореферата содержанию и выводам диссертации

Автореферат по форме, содержанию и оформлению соответствует требованиям ВАК РФ. Содержание и выводы автореферата полностью соответствуют материалам, изложенным в тексте диссертации.

Подтверждение основных результатов диссертации в опубликованных работах

По теме диссертации автором опубликовано пять статей в журналах, рекомендованных ВАК и индексируемых базами Web of Science, Scopus и РИНЦ. Результаты работы многократно представлялись на всероссийских и международных научных конференциях. Содержание публикаций в полной мере отражает содержание диссертационной работы.

Замечания по диссертационной работе

Рассматриваемая диссертация не свободна, однако, от некоторых перечисленных ниже недостатков и пожеланий:

1. Чем обусловлено высокое содержание (3 мас. %) активного металла в составе биметаллических Pd-Ag катализаторов? Проводились ли работы с меньшими содержаниями палладия в составе биметаллических композиций?

2. В главах 3.3.1 и 3.3.2 обсуждается селективность синтезированных катализаторов по соответствующим олефинам. В случае парциального гидрирования указанных субстратов (дифенилацетилен и 1-фенил-1-пропин) происходит образование как цис-, так и транс-алкеновых продуктов. Не совсем ясно, по какому из продуктов проводилась оценка селективности катализаторов. Учитывался ли вклад возможной стадии изомеризации при расчете селективности?

3. В диссертации не представлены результаты исследования стабильности изолированных активных центров в составе биметаллических Pd-Ag наночастиц при длительном хранении. Сохраняются ли при этом каталитические свойства синтезированных образцов?

4. В текстах диссертации и автореферата есть незначительные опечатки и неудачные выражения. Список обозначений и сокращений указан в конце диссертации, что не очень удобно при ее прочтении.

Указанные замечания не носят принципиального характера, не затрагивают существа диссертационной работы Рассолова А.В., и не снижают ее общую высокую положительную оценку. Автором выполнено значительное по объему оригинальное исследование. Поставленные задачи решены в полном объёме с использованием современных экспериментальных методов исследования. Сформулированные выводы надёжны и достоверны, каждый из пунктов в достаточной мере обоснован и подтверждён экспериментальными данными.

Конкретные рекомендации по использованию результатов и выводов

Полученные в диссертационной работе результаты имеют существенное значение для теории и практики современного гетерогенного катализа и могут представлять значительный интерес для исследований, проводимых в ряде научно-исследовательских организаций и учебных заведений: МГУ им. М.В. Ломоносова, Санкт-Петербургский государственный университет, Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Институт Нефтехимии и Катализа РАН (г. Уфа), Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, МИРЭА - Российский технологический университет, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН.

Заключение по работе

Оценивая работу в целом, следует сделать вывод, что диссертация Рассолова А.В. является актуальной, логически завершенной научно-квалификационной работой, выполненной на высоком научном и методическом уровне. В ней получены принципиально новые результаты, представляющие значительный интерес как с научной, так и с практической точек зрения.

По уровню постановки задач и их решения, научной новизне и практической значимости полученных результатов диссертационная работа

«Pd-Ag катализаторы с регулируемой структурой поверхности в селективном гидрировании замещенных алкинов» полностью соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 (с изменениями, внесенными Постановлением Правительства РФ от 21 апреля 2016 года № 335), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, а также положениям паспорта специальности 02.00.15 - Кинетика и катализ в областях исследований: 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.

Автор диссертации, Рассолов Александр Викторович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.15 – Кинетика и катализ.

Отзыв заслушан и одобрен на расширенном научном семинаре кафедры физической химии им. Я.К. Сыркина ФГБОУ «МИРЭА - Российский технологический университет» (протокол № 2 от 21 сентября 2020 г).

Профессор кафедры физической химии им. Я.К. Сыркина
ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский
технологический университет»,
доктор химических наук, доцент



Шамсиев Р.С.

Шамсиев Равшан Сабитович,
доктор химических наук (02.00.04 – физическая химия),
доцент (02.00.04 – физическая химия).

ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет»,
Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова,
профессор кафедры физической химии.
Москва, проспект Вернадского, 86, 119571.
Тел. +7(495)246-0555 д. 730.
E-mail: shamsiev@mirea.ru