

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Макеевой Дарьи Андреевны «Селективное гидрирование непредельных соединений с использованием палладиевых катализаторов на основе азотсодержащих пористых ароматических каркасов», представленную к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.12. – «Нефтехимия»

Диссертационная работа Макеевой Д.А. посвящена синтезу наноструктурированных палладийсодержащих катализаторов, носителями которых являются пористые ароматические каркасы (РАФ), и их изучению в реакции селективного гидрирования полиненасыщенных соединений. В настоящее время наблюдается повышенный интерес исследователей к материалам РАФ – новому и важному классу пористых соединений, что обусловлено необычными физико-химическими характеристиками этих органических матриц. К ним относятся жесткий трехмерный каркас, высокая удельная поверхность (БЭТ, до $\sim 6000 \text{ м}^2/\text{г}$) и пористость, а также возможность рационального дизайна за счет подбора органических строительных блоков и их пост-синтезного модифицирования. Материалы РАФ отличаются перспективами для возможного применения в качестве эффективных гетерогенных катализаторов разнообразных процессов, включая асимметрический синтез, для создания сенсорных устройств и биомедицины. В связи с вышеизложенным, диссертационная работа Макеевой Д.А. отличается несомненной актуальностью.

В ходе выполнения диссертационного исследования выполнен огромный объем экспериментальной работы. С применением набора именных реакций, таких как кросс-сочетание Сузуки-Мияуры, синтезированы органические строительные блоки на основе замещенных фениленовых соединений для последующего приготовления РАФ – носителей наночастиц палладия. Получение материалов РАФ (всего 13 соединений этого класса) проведено, следуя трем основным стратегиям: пре-синтезное и пост-синтезное модифицирование, а также комбинированный метод, сочетающий оба подхода. Полученные образцы охарактеризованы набором современных физико-

химических методов, таких как ЯМР твердого тела, РФЭС, ПЭМ и низкотемпературная адсорбция азота. Исследование каталитических свойств синтезированных палладийсодержащих наноматериалов проводили на примере представительного набора замещенных алкинов и диенов при варьировании в широких пределах параметров процесса (температура, давление, время), а также отношения субстрат : Pd.

Важными результатами проведенного исследования является использование чрезвычайно высоких соотношений палладий : субстрат, достижение абсолютной (100%) селективности по алкену (октену-1) при использовании нанокатализаторов Pd-PAF-30-NH₂-пре и Pd-PAF-30-NH₂-пост, а также установление важной взаимосвязи «метод синтеза носителя PAF – каталитические свойства наноструктурированной гетерогенной системы на его основе». Полученные результаты будут способствовать разработке функциональных материалов на основе PAF с прогнозируемыми свойствами.

Полученные при выполнении исследования результаты полностью отражены в публикациях в высокорейтинговых журналах (4 статьи, 2 из них принадлежат к Q1), а также представлены в виде докладов на всероссийских и международных конференциях.

По автореферату имеются следующие замечания.

- 1) Недостаточное внимание уделяется обсуждению метода приготовления палладийсодержащих катализаторов. Какая именно методика пропитки применялась, пропитка по влагоемкости, пропитка в избытке растворителя? Чем обусловлен выбор конкретного метода приготовления?
- 2) При обсуждении результатов исследования стоило бы указать причины высокой активности крайне малых наночастиц Pd (~ 2 нм). Согласно большинству литературных источников, оптимальным размером частиц активной фазы для реакции парциального гидрирования составляет 4-7 нм. По мере снижения размера частиц наблюдается отравление субстратом (полиненасыщенным соединением).
- 3) С.18. Исчерпывающая конверсия изопрена, 2,5-диметилциклогексадиена и октина-4 на катализаторах Pd-PAF-20-NH₂ и Pd-PAF-30-NH₂ объясняется пространственными затруднениями внутри пор, препятствующими удалению алкена от активного центра.

Однако это ограниченное пространство не мешает удалению алкана, несмотря на незначительные различия в размерах молекул. Более правдоподобным объяснением является различие в способности к адсорбции на наночастицах Pd этих соединений.

4) Ошибка в подписи к рисунку 13 автореферата: представленные гистограммы не являются кинетическими профилями.

5) В тексте автореферата имеются англицизмы, например, «ароматические кольца».

Указанные замечания не являются значительными и не влияют на общую высокую оценку данной диссертационной работы. Можно заключить, что диссертация Макеевой Д.А. «Селективное гидрирование непредельных соединений с использованием палладиевых катализаторов на основе азотсодержащих пористых ароматических каркасов» является законченной научно-квалификационной работой и отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.4.12. Нефтехимия (по химическим наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова. Макеева Д.А., безусловно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.12. Нефтехимия (химические науки).

119991, Москва, Ленинский
проспект, д. 47
Тел: +7 (499)1358991
e-mail: sharf@ioc.ac.ru

Исаева Вера Ильинична

доктор химических наук (специальность
02.00.04 – физическая химия), ведущий
научный сотрудник, Федеральное
государственное учреждение науки
Институт органической химии им. Н.Д.
Зелинского РАН (ИОХ РАН)

Подпись д.х.н., в.н.с. Исаевой В.И. заверяю.

Ученый секретарь ИОХ РАН

К.х.н.

25.08.2023г.

Коршевец И.К.