

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук Макеевой Дарьи Андреевны на тему: «Селективное гидрирование непредельных соединений с использованием палладиевых катализаторов на основе азотсодержащих пористых ароматических каркасов» по специальности 1.4.12. Нефтехимия (химические науки)

В настоящее время альтернативные методы синтеза олефинов, например, из диметилового эфира или метанола, не позволяют обеспечить растущий спрос на эти важнейшие мономеры. Основными способами получения низших олефинов остаются пиролиз нафты и дегидрирование алканов, в ходе которых неизбежно образование алкинов и диенов – ядов катализаторов полимеризации. Для их удаления в промышленности широко применяется процесс селективного гидрирования. Известно, что наибольшей активностью и селективностью в данном процессе характеризуются системы на основе палладия. Между тем, их использование без добавления промоторов или каталитических ядов зачастую приводит к исчерпывающему гидрированию субстратов, особенно в условиях повышенных давлений и температур. Ввиду этого, **важной и актуальной практической задачей** остается разработка новых каталитических систем селективного гидрирования соединений ацетиленового и диенового ряда.

Работа Макеевой Д.А. посвящена исследованию в процессах селективного гидрирования ацетиленов и диенов новых каталитических систем на основе наночастиц палладия, иммобилизованных в поры азотсодержащих пористых ароматических каркасов – класса пористых органических полимеров, представляющих собой трехмерные структуры из соединенных друг с другом ковалентными С–С связями ароматических колец. Использование модифицированных азотсодержащими функциональными группами материалов в качестве носителей позволяет добиться действия, аналогичного влиянию каталитических ядов. Важно, что при этом отсутствует стадия их выделения из реакционной смеси. Такие носители способствуют повышению стабильности активной фазы, а выбор определенной стратегии синтеза материала является основополагающим для получения высокоселективных катализаторов за счет возможности регулировки морфологии частиц палладия и электронных параметров их поверхности. В связи с этим, представленную работу, несомненно, можно считать **актуальной**.

Диссертация Макеевой Д.А. построена в традиционном стиле и представлена на 158 страницах машинного текста, содержит 88 рисунков и 16 таблиц. Она состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения полученных результатов, заключения, основных выводов и результатов, списка литературы. Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель и основные задачи работы.

Выносимые на защиту автором положения в полной мере отражают основное содержание работы, отвечают критериям научной новизны и свидетельствуют о значительном личном вкладе автора. Большой объём экспериментальных данных, на которых основаны данные положения, а также корректная интерпретация полученных результатов с помощью совокупности современных физико-химических методов анализа позволяют сделать вывод об их достоверности.

В обзоре литературы приведены основные факторы, определяющие активность и селективность катализаторов гидрирования непредельных соединений, проведен сравнительный анализ активности и селективности палладиевых катализаторов на основе различных классов носителей как содержащих, так и не содержащих в своей структуре гетероатомы азота, серы и фосфора. Собранный автором объем литературных данных весьма обширен и в полной мере обосновывает необходимость систематических исследований, посвященных сравнительному анализу активности и селективности палладиевых катализаторов на основе носителей, полученных подходами пре- и пост-модификации. В силу своей аналитичности литературный обзор гармонично связан с остальными разделами работы, а вытекающие из него цели и задачи выглядят логически оправданными и обоснованными. Этот раздел, как, впрочем, и вся работа, написан хорошим живым литературным языком и представляет самостоятельную ценность, например, в качестве научного обзора для периодического издания, а также учебного или методического пособия.

Экспериментальная часть описывает методы синтеза пористых ароматических каркасов и палладиевых катализаторов на их основе. Приведены физико-химические методы исследования характеристик синтезированных материалов, методики проведения каталитических экспериментов и анализа продуктов реакции. Автором продемонстрированы творческий подход и умелое применение указанных инструментальных методов к весьма сложным с точки зрения методики объектам исследования. Их сочетание с обширным кругом синтетических приемов свидетельствуют о глубоком понимании изучаемых процессов и явлений. Высокий научный и

методический уровень проведенного исследования не оставляет сомнений в его достоверности.

В ходе работы автор впервые реализует ряд стратегий для направленного синтеза модифицированных азотсодержащими группами пористых ароматических каркасов и проводит исследование структуры данных материалов, впервые исследует влияние типа модификации и строения пор в материалах на каталитические свойства наночастиц палладия и их морфологию. Обсуждение полученных результатов делится на два логических раздела. В первом рассмотрен синтез модифицированных аминогруппами/диэтаноламином носителей с использованием подходов *пре-* и *пост-*модификации, а также путем сочетания двух стратегий. Далее на их основе синтезированы палладиевые катализаторы, строение которых подробно изучено с помощью современных физико-химических методов анализа. Следует отдельно отметить, что материалы данного класса, содержащие в структуре диэтаноламинные дендроны, получены автором впервые.

Во втором разделе изучена активность катализаторов в гидрировании непредельных соединений, установлена зависимость между структурой катализатора и протекающими в ходе реакции процессами. В частности, показано, что использование стратегии *пост-*модификации хоть и приводит к снижению значений удельной площади поверхности по сравнению с исходными материалами, но позволяет получать катализаторы с распределениями частиц по размеру, близкими к нормальному с максимумами ~3 нм. Данные системы также демонстрировали высокую активность: TOF более 50 тыс. ч⁻¹ в случае ацетиленов и более 100 тыс. ч⁻¹ для диенов. Между тем, *пре-*модифицированные каркасы характеризуются высокими значениями удельной площади поверхности ($S_{BET} \sim 500 \text{ м}^2/\text{г}$), а каталитические системы на их основе описываются гамма-распределением с максимумами 2.6 и 4 нм для Pd–PAF-20-NH₂-*пре* и Pd–PAF-30-NH₂-*пре*, соответственно. Хотя по сравнению с катализаторами *пост-*серии они проявляли меньшую активность (не более 50 тыс. ч⁻¹), они более селективны: для всех исследованных субстратов селективность по моноенам превышает 95%. Материалы серии *пре-/пост-* отличает наибольшая доля микропор, а для палладиевых катализаторов на их основе отмечается наибольшее соотношение N/Pd и наибольшая доля частиц менее 2 нм. Автор полагает, что это обстоятельство определяет высокую активность и низкую селективность данных катализаторов в гидрировании диенов и октина-4. Для терминальных алкинов (гексин-1, октин-1, фенилацетилен) характерна обратная закономерность – активность катализаторов значительно ниже, но селективность по моноенам превышает 90%. Для катализаторов на

основе каркасов, модифицированных фрагментами диэтаноламина, поколение заместителя определяет средний размер частиц (для катализаторов на основе каркасов поколения $G0$ он составил 3 нм, для систем на основе материалов поколения $G1$ – 6–9 нм), их активность и селективность. Наиболее активным (TOF более 100 тыс. ч⁻¹) себя показал катализатор Pd–PAF-30- $G0-OH$, его также отличает высокая селективность по моноенам – более 95%. Таким образом, автором показано, что выбор стратегии функционализации пористых ароматических каркасов имеет определяющее значение для получения материалов с заданными текстурными характеристиками.

С помощью совокупности физико-химических методов охарактеризован генезис иммобилизованных гибридных композиций каталитических систем, показана взаимосвязь их структуры и каталитических свойств. Систематические исследования в этой области могут существенно повлиять на развитие и совершенствование технологий ряда гетерогенно-катализических процессов.

Особое внимание в работе уделяется проблемам идентификации смесей продуктов, изучению состава и строения поверхности катализатора. Эта часть работы потребовала от автора весьма широкого и, в то же время, рационального использования современных физико-химических методов. Следует отметить творческий подход и умелое применение инструментальных методов к весьма сложным с точки зрения методики объектам, что свидетельствует о высоком уровне проведенного исследования и не оставляет сомнений в его достоверности.

Основные результаты работы представлены в 4 научных статьях, опубликованных в высокорейтинговых журналах, а также широко обсуждены на научных форумах. В выводах описаны основные результаты проведённого исследования, включая установленные зависимости между методами синтеза материалов, свойствами катализаторов на их основе и особенностями протекания селективного гидрирования алкинов и диенов с их участием.

По работе имеются следующие вопросы и пожелания:

1. Проводились ли структурные исследования катализаторов после опытов? Как изменились общие количественные характеристики содержания палладия на поверхности и в объеме? В какой степени изменяется дисперсность частиц, происходит ли их агрегация, миграция по поверхности носителя?

2. Что происходит с носителем катализатора, состоящим из ароматических фрагментов в ходе гидрирования? Насколько он стабилен в этих условиях?

3. Представляет интерес сопоставление удельных активностей вновь разработанных и традиционных Pd-катализаторов. Насколько оправдано значительное содержание палладия (2 - 5%) в предлагаемых катализаторах?

4. Автор утверждает, что испытания активности катализаторов проходили при кинетическом контроле. Проводились ли специальные эксперименты, подтверждающие это утверждение? Как трактуется нулевой кинетический порядок по субстрату в реакции гидрирования октина-1?

5. При гидрировании диеновых соединений обнаружены различные направления присоединения водорода – 1,2 и 1,4. Так, при гидрировании изопрена для всех катализаторов обнаружен 2-метил-2-бутен. Насколько обосновано утверждение о 1,4 - присоединении, ведь в данных условиях возможна миграция двойной связи и наблюдаемый продукт является наиболее термодинамически стабильным. Полагаю, что более убедительным подтверждением факта 1,4-присоединения явилось бы гидрирование с участием дейтерия.

6. При гидрировании алкинов и диенов с целью получения алкенов требуется, чтобы конверсия субстратов была полной. Даже наличие их следовых количеств при последующей полимеризации приводит к существенному снижению качества получаемого материала. Как предлагается достигать таких показателей конверсии при сохранении высокой селективности по алкену?

Отмеченные выше недостатки, носящие, скорее, характер пожеланий, несколько не снижают общего благоприятного впечатления от представленной работы. Она выполнена на высоком теоретическом и экспериментальном уровне, свидетельствует о глубоком понимании автором механизмов формирования катализаторов, их применения и характеризует ее как высококвалифицированного и творчески мыслящего специалиста.

Диссертация «Селективное гидрирование непредельных соединений с использованием палладиевых катализаторов на основе азотсодержащих пористых ароматических каркасов» Макеевой Дарьи Андреевны отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода и является завершенной научно-квалификационной работой. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.4.12. Нефтехимия (по химическим наукам), критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова, а также оформлена согласно требованиям Положения о совете по защите диссертаций на

соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Таким образом, соискатель Макеева Дарья Андреевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.12. Нефтехимия (химические науки).

Официальный оппонент:

доктор химических наук, профессор,

заведующий кафедрой физической химии им. Я.К. Сыркина Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «МИРЭА - Российский технологический университет»

Л

Флид Виталий Рафаилович

Дата: 01.09.2023 г.

Л

Контактные данные:

Рабочий тел.: +7 495 246-05-55 доб. 730; рабочий e-mail: [\[REDACTED\]](mailto:)

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация: 05.17.04 – «Технология продуктов тяжелого (основного) органического синтеза».

Адрес места работы:

119454, ЦФО, г. Москва, проспект Вернадского, д. 78;

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА - Российский технологический университет», Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова.

Тел.: +7 495 246-05-55 доб. 730; рабочий e-mail: [\[REDACTED\]](mailto:)

Подпись сотрудника Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА - Российский технологический университет» Флида В.Р. удостоверяю:



Подпись руки

Флид
УДОСТОВЕРЯЮ

Начальник Управления кадров

Буханова