

## Отзыв официального оппонента

о диссертации Е.М.Захарян «Катализаторы гидрирования непредельных соединений на основе полиамидоаминных (РАМАМ) дендримеров и наночастиц палладия и родия», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.13 – Нефтехимия

Реакции гидрирования относятся к числу наиболее востребованных процессов, широко распространенных в промышленности. Для реализации этих процессов применяют в основном гетерогенные катализаторы на основе благородных металлов (платины, палладия, рутения). Однако, несмотря на большое количество катализаторов гидрирования, не прекращается поиск новых систем, отличающихся бóльшей активностью и селективностью, более мягкими условиями работы, позволяющими проводить реакцию с бóльшей экономической эффективностью. Эти исследования всегда актуальны.

Одним из перспективных направлений – реализации мягких процессов гидрирования, позволяющих существенно повысить селективность процесса, что особенно важно при гидрировании органических соединений, содержащих несколько двойных связей и/или сопряженные системы. Мягкие условия ведения реакции обеспечивают гидрирование только одной двойной связи в соединении.

Работа Е.М.Захарян посвящена созданию эффективных Pd- и Rh-катализаторов гидрирования алкенов, алкинов, диенов и ароматических соединений, представляющих собой высокодисперсные частицы металла, инкорпорированные в структуру полиамидоаминных (РАМАМ) дендримеров. Основная задача исследования – создание эффективных катализаторов, работающих в мягких условиях – является актуальной и своевременной особенно в рамках сегодняшней тенденции создания энергосберегающих процессов. Научная новизна данного исследования характеризуется следующими основными моментами:

- впервые синтезированы носители, содержащие сшитые полиамидоаминные (РАМАМ) дендримеры, и катализаторы на их основе, содержащие наночастицы палладия и родия;

- показана высокая активность палладиевых катализаторов в гидрировании октена-1, стиролов с различными заместителями;

- установлено, что палладиевые катализаторы проявляют высокую селективность в гидрировании фенилацетилена до стирола и сопряженных и несопряженных диенов до моноенов;

- показано, что родиевые катализаторы демонстрируют близкую к 100% селективность по циклогексанону в гидрировании фенола и по *транс*-циклогександилам в гидрировании дигидроксибензолов.

Диссертация Е. М. Захарян имеет классическую структуру: введение, литературный обзор, обсуждение результатов, экспериментальная часть, список литературы. Работа изложена на 148 страницах и содержит 30 рисунков, 47 схем и 16 таблиц. Список цитированной литературы насчитывает 161 наименование.

Литературный обзор посвящен рассмотрению процессов гидрирования соединений разных классов (олефинов, алкинов, аренов) в присутствии гетерогенных и гомогенных катализаторов на основе переходных металлов VIII группы. Отмечены различие и сходство механизмов отдельных реакций гидрирования, протекающих в условиях гомогенного и гетерогенного катализа. При этом большее внимание уделено особенностям гомогенных превращений, протекающих в более мягких условиях и, вследствие этого, с большей селективностью. В обзоре рассмотрено большое количество каталитических систем, позволяющих осуществлять селективное гидрирование, в частности, гидрирование терминальных или внутренних двойных связей, гидрирование одной из двойных связей диенов, гидрирование непредельных связей боковых цепей аренов при сохранении ароматического кольца и т.д. Такая концентрация внимания на гомогенных реакциях вполне оправданна с точки зрения постановки задачи, поскольку

коллоидные системы проявляют свою активность в условиях, приближенных к условиям гомогенных превращений. Литературный обзор свидетельствует о хорошей теоретической подготовке диссертанта. Он написан достаточно критично, хорошим языком, хотя и содержит некоторое количество англоязычных жаргонизмов.

Экспериментальная часть включает данные об использованных реагентах и исходных веществах, методики приготовления полиамидаминных дендримеров и катализаторов на их основе, а также описание методов и приборов, примененных для изучения каталитических и физико-химических свойств каталитических систем. Все использованные методики представляются надежными, позволяющими получать достоверные результаты.

Следует отметить, что в работе использован довольно широкий круг экспериментальных методов исследования (каталитический, ГЖХ, хроматомасс-спектрометрия, электронная микроскопия, ИК-спектроскопия, атомно-адсорбционная спектроскопия, РФЭС, твердотельный  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР). Методы дополняют друг друга, позволяя сделать обоснованные выводы относительно состава и строения катализаторов и закономерностей протекания каталитических процессов. Приведенный комплексный подробный анализ строения и структуры полученных соединений различными методами обуславливает достоверность полученных результатов. К достоинствам этой части работы следует отнести использование деконволюции сигналов при расшифровке спектров, что позволяет получить больше информации и усилить ее надежность. Следует также отметить, что использованные методики приготовления дендримерных носителей довольно сложны, и их применение свидетельствует о высоком экспериментальном мастерстве диссертанта.

Изучение гидрирования линейных олефинов на примере октана-1 показало, что в присутствии разработанных диссертантом Pd катализаторов на основе полиамидаминных дендримеров процесс протекает

исключительно интенсивно. Разработанные диссертантом катализаторы отличаются высокой активностью: величина TOF насчитывает десятки тысяч  $\text{ч}^{-1}$ . Установлено, что активность катализаторов этого типа зависит от состава дендримера, размера частиц нанесенного металла, а также от размера и жесткости сшивки.

Еще большую активность проявляли разработанные Pd катализаторы в гидрировании стирола и его гомологов (до 30-40 тыс. $\text{ч}^{-1}$ ). Показано, что катализаторы этого типа позволяют гидрировать исключительно боковую цепь, не затрагивая ароматического кольца, что имеет важное практическое значение. При этом наибольшую активность проявили катализаторы, носители которых содержали жесткую сшивку: в этом случае конверсия стирола была практически полной.

Точно также Pd катализаторы на основе полиамидаминных дендримеров проявили высокую активность (до 115 тыс.  $\text{ч}^{-1}$ ) в селективном гидрировании боковой цепи фенилацетилена. Селективность около 80% была достигнута всего за 15 мин проведения реакции. Возможно, что использование темплата привело к раскрытию пространства дендримера, что облегчило доступ субстрата к катализатору.

Pd катализаторы на основе полиамидаминных дендримеров были использованы также для гидрирования диенов в соответствующие олефины. Интересной особенностью использованных каталитических систем является сохранение исходной конфигурации субстрата, что особенно важно для сложных органических соединений, таких как, например, циклопентадиен.

Важным практическим результатом работы является продемонстрированная диссертантом возможность повторного применения синтезированных Pd катализаторов на основе полиамидаминных дендримеров. В частности, при гидрировании стирола эффективность работы катализатора сохранялась в шести последовательных циклах.

Помимо Pd катализаторов на основе полиамидаминных дендримеров диссертантом были также изучены аналогичные родиевые системы. Этим

контактам в диссертации уделено несколько меньшее внимание: они были изучены в реакциях гидрирования гексена-1, ароматических соединений и дигидроксибензолов. Было установлено, что в гидрировании непредельных углеводородов родиевые катализаторы проявляли меньшую активность, чем соответствующие палладиевые системы.

Диссертантом установлены определенные закономерности протекания гидрирования дигидроксибензолов. В частности, было установлено, что на активность каталитической системы влияет содержание металла в катализаторе и природа субстрата. Было высказано предположение, что эффективность катализатора связана с тем, что для них существует оптимальный размер субстрата, соответствующий расстоянию между ветвями дендримерной матрицы. Эти результаты имеют важное практическое и теоретическое значение.

Важным практическим результатом работы является продемонстрированная диссертантом возможность повторного применения синтезированных родиевых катализаторов на основе полиамидаминных дендримеров. В частности, при гидрировании резорцина эффективность работы катализатора сохранялась в шести последовательных циклах.

В выводах четко сформулированы полученные Захарян Е.М. результаты.

По работе можно сделать следующие замечания:

1. Из представленного материала не совсем понятно, в каком виде находится катализатор в условиях реакции (остается ли он гетерогенным или образует коллоидный раствор с субстратом или растворителем). Если катализатор является гетерогенным, то желательно было бы провести эксперименты в условиях проточной системы. А также изучить влияние условий проведения реакции (температуры, давления) на активность и селективность катализатора.

2. В экспериментальной части следует указать размер частиц порошка дендримера.
3. Не совсем понятно выражение «дендример 0,5 поколения» (стр.39-42). Желательно было бы пояснить его.
4. В тексте диссертации содержится значительное количество англоязычных жаргонизмов («молекулы-спейсеры, линкер и т.д.»). Желательно использовать русский вариант этих терминов.
5. В текст работы желательно было бы внести главу «Заключение», в которой были бы проанализированы основные результаты, проведено сравнение свойств полученных катализаторов со свойствами промышленных образцов в аналогичных условиях (там, где это возможно).

Указанные замечания не касаются существа работы и не могут повлиять на общую высокую оценку работы. Диссертация оформлена в соответствии с действующими требованиями. Она написана хорошим языком, аккуратно оформлена и практически не содержит опечаток. Автореферат и опубликованные работы достаточно полно отражают содержание диссертации.

Результаты диссертации могут быть использованы в ИОХ РАН, ИК СО РАН, ИНХС РАН, ВНИИ НП, РГУ им.И.М.Губкина, МИТХТ и других организациях, занимающихся разработкой катализаторов гидрирования органических соединений.

На основании изложенного считаю, что по актуальности, объему выполненных исследований, новизне полученных результатов, методам исследования, практической значимости диссертационная работа Захарян Е.М. «Катализаторы гидрирования непредельных соединений на основе полиамидаминных (РАМАМ) дендримеров и наночастиц палладия и родия» является законченной научно-квалификационной работой, соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013

№ 842 и отвечает паспорту специальности 02.00.13 – Нефтехимия, а ее автор, Елена Михайловна Захарян, заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.13 – Нефтехимия

Официальный оппонент

Крылова Алла Юрьевна

доктор химических наук,

профессор,

119019, г. Москва,

Большой Знаменский пер., д. 2, стр. 7,

тел.: +7 (495) 364 57 33

e-mail: [aykrylova@yandex.ru](mailto:aykrylova@yandex.ru)

заместитель генерального директора по инновациям

Общество с ограниченной ответственностью «Энергия Синтеза»

19.11.2015

А.Ю.Крылова

Отзыв д.х.н., проф. А.Ю.Крыловой заверяю:

Генеральный директор

ООО «Энергия синтеза»



А.П.Пименов

В диссертационный совет Д 501.001.97  
при федеральном государственном бюджетном  
образовательном учреждении высшего  
образования «Московский государственный  
университет им. М.В. Ломоносова»  
от Крыловой Аллы Юрьевны

Настоящим даю согласие выступить официальным оппонентом на защите диссертации Захарян Елены Михайловны на тему: «Катализаторы гидрирования непредельных соединений на основе полиамидаминных (РАМАМ) дендримеров и наночастиц палладия и родия», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.13 – нефтехимия.

О себе сообщаю следующие сведения:

1. Крылова Алла Юрьевна, гражданка РФ.
2. Доктор химических наук (02.00.03-Органическая химия, 02.00.13-Нефтехимия), профессор, заместитель генерального директора по инновациям.
3. Общество с ограниченной ответственностью «Энергия синтеза».
4. Адрес места работы:  
119019, Россия, г. Москва, Большой Знаменский переулок, д. 2, стр. 7;  
8-495-364-57-33;  
[aykrylova@yandex.ru](mailto:aykrylova@yandex.ru)  
[inbox@synergy.ru](mailto:inbox@synergy.ru)
5. Основные работы по профилю оппонируемой диссертации:

А.Ю. Крылова, А.П. Пименов, И.П. Шора, Е.Т. Багай, Д.С. Рапотин. «Современное состояние технологии GTL и перспективы ее реализации». Научный журнал Российского газового общества, 2014, №2, с.77-83.

А.Ю. Крылова. «Катализаторы синтеза Фишера-Тропша – ядро стратегии получения синтетических жидких топлив». Кинетика и катализ, 2012, т.53, №6, с.1-6.

С.Н. Хаджиев, А.Ю. Крылова, А.С. Лядов, М.В. Куликова. «Образование спиртов в условиях синтеза Фишера-Тропша на наноразмерных железных катализаторах». Нефтехимия, 2012, т.52, №4, с.270-274.

А.Ю. Крылова, А.М. Гюльмалиев. «Термодинамическое изучение системы  $Fe_2O_3 - H_2 - CO$ ». ХТТ, 2012, №1, с.37-45.

А.Ю. Крылова, А.С. Лядов, М.В. Куликова, С.Н. Хаджиев. «Образование диоксида углерода в синтезе Фишера-Тропша на наноразмерных частицах железного катализатора». Нефтехимия, 2012, т.52, №3, с.1-5.

А.Ю. Крылова, А.С. Лядов, М.В. Куликова, С.А. Сагитов. «Синтез одноатомных спиртов из CO и  $H_2$  на катализаторах Fe/сибунит». ХТТ, 2011, №4, с.72-77.



С.Н. Хаджиев, А.Ю. Крылова. «Синтез Фишера-Тропша в трехфазной системе в присутствии наногетерогенных катализаторов (обзор)». Нефтехимия, 2011, т.51, №2, с.84-96.

28.09.2015

Доктор химических наук  
02.00.03 – Органическая химия,  
02.00.13-Нефтехимия,  
профессор



Крылова А.Ю.

Подпись д.х.н. А.Ю.Крыловой заверяю:

Генеральный директор  
ООО «Энергия синтеза»



А.П.Пименов