

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Захарян Елены Михайловны
«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.

Диссертация Захарян Е.М. посвящена актуальной задаче – созданию новых каталитических систем для гидрирования непредельных соединений. Одним из перспективных направлений в этой области является использование стабилизированных наночастиц металлов. Использование дендримеров в качестве стабилизирующих лигандов для наночастиц металлов открывает широкие возможности для моделирования новых каталитических систем с прогнозируемыми и контролируемыми свойствами. Особенно широкие возможности для модификации представляют собой полиамидоаминные (РАМАМ) дендримеры, содержащие в себе функциональные группы двух типов: аминные и амидные, разным образом взаимодействующие с наночастицами металлов.

Целью работы Захарян Е.М. являлось создание катализаторов гидрирования непредельных соединений на основе наночастиц Pd и Rh, инкапсулированных в сетки на основе РАМАМ дендримеров, для чего диссертанткой были поставлены следующие задачи:

- синтез и изучение физико-химических характеристик дендримерных сеток, полученных с использованием сшивающих агентов различного размера и жесткости;
- иммобилизация наночастиц палладия и родия в полученных сетках, изучение влияния структуры дендримера, а также размера и жесткости связующего агента на размер образующихся частиц металла;
- установление закономерностей гидрирования различных непредельных субстратов в присутствии синтезированных гибридных катализаторов.

Анализ результатов, представленных в автореферате, позволяет уверенно заявить, что поставленные задачи автором **выполнены**, а цели **достигнуты**.

Научная новизна работы заключается в том, что впервые были синтезированы органические сетки на основе РАМАМ дендримеров, впервые получены Pd- и Rh-содержащие катализаторы на их основе. Автором

показано, что синтезированные катализаторы на основе РАМАМ дендримеров устойчивы к вымыванию металла и могут быть использованы повторно лишь с небольшой потерей активности.

Образцы носителей и катализаторов, полученных в работе Захарян Е.М., были исследованы с применением широкого спектра современных физико-химических методов.

Автором выполнена большая работа как по синтетическому, так и по каталитическому эксперименту, что позволило получить ряд интересных результатов. Так, была установлена связь между поколением дендримера, природой сшивающего агента (определяющими, в свою очередь, размер частиц, инкапсулированных внутрь сетки) и каталитической активностью полученных наночастиц металла.

Палладиевые катализаторы, синтезированные в работе, проявили высокую активность в гидрировании терминальных алкенов, фенилацетилена и сопряженных диенов. Родиевые катализаторы оказались эффективны в гидрировании фенолов. Автору удалось провести гидрирование этих субстратов с почти количественными конверсиями и максимальными селективностями по основному продукту.

Тем не менее, работа Захарян Е.М. не лишена и ряда недостатков:

1) Не ко всем методам анализа, упомянутым в автореферате, приведены соответствующие расшифровки или же приведены избирательно;

2) В автореферате приводятся названия катализаторов, синтезированных формально на основе дендримеров одного и того же поколения с использованием одного и того же сшивающего агента, например: *meso*-G2-DMDPDI-Pd-(1) и *meso*-G2-DMDPDI-Pd-(2). Однако нигде не объясняется, чем именно отличаются обозначенные так материалы: количеством нанесенного металла, отношением дендример/сшивающий агент, используется ли второй образец в качестве контрольного, для проверки воспроизводимости методики, или же речь идет о чем-то в корне ином.

3) На рис. 5а можно отметить максимум активности для катализатора G2-HMDI-Pd, проходящий через *para*-метилстирол; для катализаторов G3-HMDI-Pd и G2-PDI-Pd-(2) увеличивается активность при переходе от *para*-метилстирола к *para-трет*-бутилстиролу.

4) Было бы желательно рассмотреть влияние размера и электронных факторов на активность катализаторов в гидрировании диеновых углеводородов;

5) В работе не приводится сравнение синтезированных автором катализаторов с другими катализаторами на основе дендримеров, описанными в литературе.

Несмотря на указанные недостатки, в целом, судя по автореферату, работа Захарян Е.М. производит прекрасное впечатление и соответствует всем требованиям «Положения о порядке присуждения учёных степеней», п. 9. Захарян Е.М. заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.13 – Нефтехимия.

20 ноября 2015 г.

Нехаев Андрей Иванович

старший научный сотрудник, кандидат химических наук

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук

Ведущий научный сотрудник

119991 ГСП-1 Москва, Ленинский проспект, 29, ИНХС РАН

Телефон 8(495)9554125

Электронный адрес: nekhaev@ips.ac.ru

Подпись внс, кхн А.И. Нехаева заверяю

Учёный секретарь ИНХС РАН, кхн

И.С. Калашникова

