



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
**РОССИЙСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ДРУЖБЫ НАРОДОВ**  
(РУДН)

ул. Миклухо-Маклая, д. 6, Москва, Россия, 117198  
ОГРН 1027739189323; ОКПО 02066463; ИНН 7728073720

Тел. (495) 434-53-00; факс (495) 433-15-11;  
www.rudn.ru; E-mail: rudn@rudn.ru

29 мая 20 15г.

№ 05-08/145

В диссертационный совет  
Д 501.001.90 по химическим наукам  
при МГУ имени М.В. Ломоносова

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Российский университет дружбы народов» направляет отзыв ведущей организации на диссертацию Онищенко Марии Игоревны «Синтез и свойства Pd-содержащих катализаторов на основе ионных жидкостей, иммобилизованных на мезопористых молекулярных ситах», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.15 – кинетика и катализ.

Отзыв заслушан и одобрен на заседании семинара кафедры физической и коллоидной химии, протокол № 216-04/11 от «25» мая 2015 года.

Приложение: отзыв на 6 стр. в 3 экз.

Проректор по научной работе

Профессор



Кирабаев Н.С.

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по научной работе  
Федерального государственного  
автономного образовательного  
учреждения высшего образования  
«Российский университет дружбы народов»



### ОТЗЫВ

ведущей организации РУДН о диссертационной работе Онищенко Марии Игоревны на тему «Синтез и свойства Pd-содержащих катализаторов на основе ионных жидкостей, иммобилизованных на мезопористых молекулярных ситах», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.15 – кинетика и катализ.

**Актуальность.** Диссертационная работа Онищенко М.И. посвящена получению и исследованию материалов на основе пористых силикатов различного структурного типа, содержащих иммобилизованные имидазольные ионные жидкости и наночастицы палладия, а также изучению каталитических свойств полученных систем в модельной реакции гидрирования. Использование ионных жидкостей (ИЖ) как экологичных «зеленых» растворителей в различных каталитических процессах является весьма актуальной задачей. Однако высокая их стоимость и невысокие объемы промышленного производства ограничивают их широкое применение. Иммобилизация ИЖ на пористых носителях и введение в ее слой активного металла позволяют получать эффективные гетерогенные катализаторы и, что особенно важно с практической точки зрения, реализовывать каталитические процессы в непрерывном режиме.

**Структура диссертации.** Диссертация включает введение, обзор литературы, экспериментальную часть, результаты и их обсуждение, основные результаты работы и выводы, а также списки сокращений и цитируемой литературы. Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цели и задачи работы, показана научная новизна и практическая значимость ее результатов, указана их апробация.

**Литературный обзор** включает три раздела. В первом разделе (2.1) рассмотрены основные свойства ИЖ, способы их синтеза и иммобилизации, а также каталитические свойства материалов на основе ИЖ, иммобилизованных на полимерных и минеральных носителях. Второй раздел литературного обзора (2.2) посвящен мезопористым молекулярным ситам как носителям для приготовления катализаторов, приведены основные сведения о них, рассмотрены методы получения силикатов со структурой MCM-41 и SBA-15. Третья глава обзора (2.3) касается традиционных методов исследования и физико-химических свойств мезопористых силикатных носителей и каталитических систем с иммобилизованными ионными жидкостями на основе этих подложек. В четвертой части (2.4) резюмированы литературные данные по применению мезопористых силикатных катализаторов, содержащих ИЖ в гидрировании алкенов, ароматических соединений, ненасыщенных спиртов. Особое внимание уделяется сопоставлению активности металлсодержащих катализаторов с иммобилизованными ИЖ и традиционных нанесенных катализаторов гидрирования. Автором особо отмечено, что на сегодняшний день количество опубликованных работ по применению такого типа катализаторов с ИЖ в непрерывных процессах невелико.

**Экспериментальная часть** диссертационной работы разделена на четыре небольших раздела. Раздел 3.1 касается характеристики веществ и материалов, использованных в работе. В разделе 3.2 подробно отражены методики синтеза функционализированной и нефункционализированной имидазольных ионных жидкостей и мезопористых силикатов MCM-41 и SBA-15, процедуры иммобилизации ИЖ на подложках и введение активного компонента катализатора – палладия в слой химически привитой или физически адсорбированной ИЖ. Методики физико-химического анализа полученных веществ и материалов приведены в 3.3. Порядок проведения каталитического эксперимента и условия анализа продуктов конверсии отражены в разделе 3.4.

Глава **Результаты и обсуждение** состоит из пяти частей, которые соответствуют решению основных поставленных задач:

- установлению структурно-химических характеристик носителей обеспечивающих высокую эффективность их модифицирования ИЖ (раздел 4.2);
- поиску оптимального количества ИЖ и наиболее эффективного способ ее иммобилизации при модифицировании подложек (раздел 4.3);
- определению наиболее перспективных носителей для получения металл-содержащих катализаторов на их основе исходя из анализа физико-химических свойств носителей с иммобилизованными ИЖ (раздел 4.3);

- установлению влияния способа иммобилизации ИЖ и ее количества на физико-химические и каталитические свойства таких материалов (разделы 4.3, 4.4);
- оценке перспективы их практического использования как катализаторов гидрирования (раздел 4.5).

**Раздел 4.1. Характеристики синтезированных имидазольных ИЖ.** Включает результаты исследования синтезированных ИЖ методами элементного анализа. Данные свидетельствуют о незначительном отклонении расчетного и экспериментального содержания атомов Н, С и N, что позволяет сказать о соответствии строения синтезированных ИЖ их структурам. Исследование функцианизированной ИЖ, содержащей «якорные» группы, методами  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектроскопии подтверждает ее строение.

**Раздел 4.2. Характеристики мезопористых молекулярных сит МСМ-41 и SBA-15.** С привлечением данных, полученных методами  $\text{N}_2$  ВЕТ, СЭМ, ПЭМ, МУРПИ и ИК автором показано, что основные характеристики полученных носителей МСМ-41 и SBA-15 соответствуют структурированным мезопористым молекулярным ситам.

**Раздел 4.3. Состав и текстура материалов с иммобилизованными ИЖ.** На основании результатов физико-химического анализа модифицированных силикатов МСМ-41 и SBA-15 ионными жидкостями автором установлены основные закономерности: - размер пор носителя – ключевой фактор при модифицировании мезопористых силикатов ИЖ; - независимо от способа иммобилизации ИЖ при модифицировании сита МСМ-41 с  $D_{\text{пор}}$  около 2 нм ИЖ главным образом локализуется на внешней поверхности сферических частиц носителя, таким образом происходит блокировка пористой структуры МСМ-41 и «слипание» его частиц; - т.к. размер пор SBA-15 существенно превосходит размер катиона ИЖ, то его пористая структура доступна для модификатора, что наблюдается для обоих способов иммобилизации; - иммобилизация ИЖ методом ковалентной «прививки» приводит к изменениям текстуры и морфологии SBA-15, а степень этих изменений определяется количеством ИЖ, иммобилизованной на носителе.

Таким образом, автор полагает, что для приготовления собственно катализаторов путем введения Pd в силикаты, модифицированные ИЖ, более пригодны материалы на основе сита SBA-15.

**Раздел 4.4. Состав и текстура Pd-содержащих силикатных материалов с иммобилизованными ИЖ.** С привлечением данных ПЭМ автором впервые обнаружено, что размер наночастиц металла, образованных в слое ионной жидкости на носителе SBA-15, а также их распределение в объеме катализатора существенным образом зависит от

способа иммобилизации ИЖ на носителе. Для катализаторов с химически связанной ИЖ характерно равномерное распределение частиц восстановленного Pd внутри мезопор модифицированного носителя. При этом отмечено, что размер частиц Pd увеличивается с увеличением содержания ИЖ в образце. В катализаторах с адсорбированной ИЖ, частицы Pd локализуются в «каплях» ионной жидкости, расположенных у устьев мезопор, или покрывающих внешнюю поверхность подложки. При этом концентрация ИЖ, практически не влияет на размер образующихся частиц металла.

**Раздел 4.5. Каталитические свойства Pd-содержащих систем с иммобилизованными ИЖ.** Раздел посвящен выбору условий восстановления полученных катализаторов и проведения реакции гидрирования гексена-1 в непрерывном режиме, а также установлению операционной и временной стабильности их работы. Обнаружен необычный ход кривых зависимости конверсии субстрата от температуры реакции для катализаторов с адсорбированной ИЖ. Автором показано, что активность и селективность полученных Pd-содержащих катализаторов при гидрировании гексена-1 зависит от способа модифицирования носителя SBA-15 ИЖ: системы с адсорбированной ИЖ характеризовались более высокими температурами полной конверсии субстрата, и более низким выходом гексана в продуктах. Приведено сопоставление атомных каталитических активностей катализаторов с привитой и адсорбированной ИЖ, и обнаружено, что для катализаторов с ковалентно связанной ИЖ, происходит изменение как атомной активности палладия, так и селективности при изменении размера наночастиц нанесенного металла.

**Научная новизна.** Полученные результаты работы носят прежде всего фундаментальный характер. Систематическое изучение влияния способа иммобилизации ИЖ на пористых силикатах позволило установить закономерности в изменении физико-химических свойств модифицированных материалов. Также на примере модельной реакции было установлено, что активность и селективность Pd-содержащих катализаторов, полученных на основе модифицированных ИЖ мезопористых подложек, напрямую зависит от способа иммобилизации на ней ИЖ.

**Практическая значимость результатов.** Полученные в работе результаты, устанавливающие некоторые закономерности модифицирования мезопористых силикатов ИЖ, могут применяться для создания активных и селективных катализаторов широкого спектра реакций, в том числе Pd-содержащие материалы с ковалентно иммобилизованной на носителе SBA-15 ИЖ могут быть рекомендованы как эффективные катализаторы гидрирования.

**Достоверность результатов.** Достоверность результатов обеспечивается использованными в работе современными методами физико-химических исследований. Кроме того, результаты работы опубликованы в ведущих Российских научных журналах и доложены на международных конференциях.

Однако, несмотря на общее положительное впечатление о работе, к ней имеется ряд замечаний непринципиального характера:

1. На с.70 автором на основании микрофотографий, представленных на рис. 4.13, зафиксирован факт изменения морфологии частиц носителя SBA-15 в ходе модифицирования его ионной жидкостью. Однако причины наблюдаемых изменений не объяснены.
2. При приготовлении палладийсодержащих катализаторов автор использовал методику введения Pd, предусматривающую увеличение его содержания в катализаторе с ростом содержания ИЖ на носителе. При этом остается неясным, влияет ли количество ИЖ на носителе на размер частиц палладия при его одинаковом содержании в катализаторе.
3. На с.90 автором предположено, что высокая селективность образования изогексенов связана с присутствием Pd- $\beta$ -гидридной фазы, неактивной в реакции гидрирования. При этом факт образования этой фазы не подтвержден, хотя содержание палладия, например в образцах I-Pd(5,5)-41-SBA и II-Pd(5,0)-33-SBA позволяет оценить возможность ее образования с использованием физико-химических методов анализа.

Отмеченные замечания несколько не снижают общей высокой оценки диссертационной работы. Поставленные в работе задачи решены в полном объеме с использованием современных экспериментальных методов исследования, а сформулированные выводы надежны и достоверны. Полученные М.И. Онищенко научные результаты могут быть использованы в научно-исследовательских организациях и учебных заведениях, где проводятся работы, касающиеся получения и изучения физико-химических и каталитических свойств гетерогенных катализаторов: Институте нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН, Институте органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН, Белгородском государственном национальном исследовательском университете, Российском государственном университете нефти и газа имени И.М. Губкина и других.

Диссертационная работа Онищенко М.И. проверена в системе «Антиплагиат», степень оригинальности составила 92,71%.

Автореферат диссертации и публикации автора полностью отражают содержание и выводы диссертационной работы.

Диссертация Онищенко М.И. «Синтез и свойства Pd-содержащих катализаторов на основе ионных жидкостей, иммобилизованных на мезопористых молекулярных ситах» является научно-квалификационной работой и соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 года. Автор диссертации Онищенко Мария Игоревна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.15 – кинетика и катализ.

Отзыв составлен профессором кафедры физической и коллоидной химии, доктором химических наук (02.00.04 – физическая химия) Серовым Юрием Михайловичем. Отзыв заслушан и одобрен на заседании семинара кафедры физической и коллоидной химии, протокол № 216-04/11 от «25» мая 2015 года.

Зав. кафедрой физической и коллоидной химии РУДН  
доктор химических наук,  
профессор



Серов Ю.М.

Декан факультета физико-математических и  
естественных наук РУДН,  
доктор химических наук,  
профессор



Воскресенский Л.Г.

*Почтовый адрес: 117198, г. Москва, ул. Миклухо-Маклая д.6  
Тел. +7(495)952-07-45  
E-mail: jserov2@gmail.com*