

## ОТЗЫВ

### официального оппонента на диссертацию

**Захарян Елены Михайловны**

на тему «Катализаторы гидрирования непредельных соединений на основе полиамидоаминных (РАМАМ) дендримеров и наночастиц палладия и родия» по специальности 02.00.13 – нефтехимия на соискание ученой степени кандидата химических наук

В промышленности основного органического и нефтехимического синтеза широко используют процессы гидрирования различных соединений с целью получения главным образом насыщенных углеводородов, кетонов, карбоновых кислот, спиртов и аминов. В промышленности чаще всего в качестве катализаторов гидрирования применяют гетерогенные катализаторы, содержащие переходные металлы (платину, палладий, никель, родий, рутений), нанесенные на инертные носители. Создание новых высокоэффективных катализаторов гидрирования является актуальной комплексной проблемой, предусматривающей решение сразу нескольких задач: увеличение площади поверхности каталитически активных частиц, их стабилизация и иммобилизация на носителе, обеспечивающем возможность длительного использования в условиях протекания процесса. Одним из путей совершенствования существующих каталитических систем является использование наноразмерных частиц переходных металлов, позволяющих существенно увеличить как эффективность, так и селективность процессов гидрирования.

Целью представляемой работы является получение катализаторов гидрирования непредельных соединений на основе сшитых матриц, содержащих дендримеры РАМАМ, и наночастицы палладия и родия.

Диссертационная работа Захарян Е.М. представляет собой законченное комплексное исследование, включающее разработку методик синтеза, детальную характеристику комплексом физико-химических методов и изучение каталитических свойств выбранных объектов.

В первой главе диссертационной работы автором выполнен обзор современных тенденций в конструировании катализаторов гидрирования алкенов, алкинов и диенов на основе растворимых комплексов переходных металлов, включая катализаторы, гетерогенизированные с помощью полимерных матриц. Автором проведен детальный



анализ влияния лигандов на активность и селективность образующихся катализаторов с учетом индуктивного и мезомерного эффектов, что позволило обосновать выбор объектов дальнейшего исследования. К сожалению, в обзоре не приведены данные по сравнению активностей рассматриваемых гомогенных катализаторов с промышленно используемыми аналогами, что могло бы подчеркнуть актуальность исследования.

Вторая глава диссертационной работы посвящена обсуждению результатов, полученных в результате исследования. Автором, с использованием оригинального подхода, синтезированы и детально охарактеризованы катализаторы на основе полиамидаминных дендримеров 1 – 3 поколений, содержащие наночастицы Pd и Rh. Изучено влияние стерических факторов, размера заместителей в составе субстрата, а также размера и жесткости связующего агента на активность и селективность полученных катализаторов в процессе гидрирования ряда субстратов, включая алкены, диены, алкины, фенолы. Сделанные в работе выводы полностью обоснованы экспериментальным материалом, приведенным в третьей главе диссертации, а описание экспериментальных методик и приемов не позволяет сомневаться в достоверности полученных результатов. Результаты работы являются новыми и оригинальными и обладают высокой теоретической и практической значимостью, как с точки зрения установления фундаментальных принципов инженерии металлокомплексных катализаторов для нефтехимии, так и с точки зрения создания новых высокоактивных и высокоселективных катализаторов гидрирования для современной промышленности.

Автореферат диссертации соответствует основному содержанию диссертации и полностью отражает актуальность, цели, задачи, методы работы и полученные автором результаты.

Считаю необходимым отметить и некоторые недостатки диссертации:

1. В тексте диссертации четко не сформулирована цель и задачи работы. Актуальность и цель, возможно, и очевидны для специалиста, работающего в области катализаторов гидрирования, однако формулировки цели и задач стоило бы привести в самой диссертации так же, как и в автореферате.
2. Автору следовало избегать повторов материала во введении, литературном обзоре и обсуждении результатов.
3. Некоторые выводы, сделанные по тексту работы, неочевидны без обращения к другим разделам текста, в том числе к экспериментальной части. Это делает работу трудночитаемой в случае неполного знакомства с ней.



4. В диссертации отсутствует список сокращений, что затрудняет чтение работы.

Также, к сожалению, в работе не приведены кинетические данные по реакции гидрирования в присутствии изученных катализаторов, что затрудняет их сравнение с промышленными аналогами. Изучение кинетических закономерностей процессов гидрирования является отдельной задачей, не входящей в рамки настоящего исследования, однако оно должно быть рекомендовано автору в качестве продолжения работы.

Тем не менее, указанные недостатки носят поверхностный характер и не могут повлиять на общую высокую оценку работы. Диссертация Захарян Елены Михайловны на соискание ученой степени кандидата химических наук является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задачи синтеза новых высокоактивных и высокоселективных катализаторов гидрирования ненасыщенных субстратов на основе сшитых матриц, содержащих дендримеры ПАМАМ, и наночастицы палладия и родия, имеющей существенное значение для соответствующей отрасли знаний, а именно разработке принципов конструирования новых высокоэффективных катализаторов нефтехимических процессов, что соответствует требованиям п. 9 Положения о присуждении ученых степеней, а ее автор заслуживает присуждения искомой ученой степени по специальности 02.00.13 – Нефтехимия.

Официальный оппонент

Седов Игорь Владимирович,

кандидат химических наук,

142432, г. Черноголовка, пр-кт акад. Семенова, 1,

тел. (496)522-10-65,

e-mail: isedov@icp.ac.ru

ФГБУН Институт проблем химической физики РАН,

заведующий лабораторией нефтехимических процессов



И.В. Седов

17.11.2015

Подпись Седова И.В. удостоверяю

Ученый секретарь ИПХФ РАН, д.х.н.



Б.Л. Психа



В диссертационный совет Д 501.001.97  
при федеральном государственном бюджетном  
образовательном учреждении высшего  
образования «Московский государственный  
университет им. М.В. Ломоносова»  
от Седова Игоря Владимировича

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. Седов Игорь Владимирович, гражданин РФ.
2. Кандидат химических наук (02.00.06-Высокомолекулярные соединения), заведующий лабораторией.
3. Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт Проблем Химической Физики Российской Академии Наук».
4. Адрес места работы:  
142432, Россия, Московская область, Ногинский район, г. Черноголовка, проспект Семенова, д.1; 8-49652-212-49;  
[isedov@icp.ac.ru](mailto:isedov@icp.ac.ru)  
<http://www.icp.ac.ru/>
5. Основные работы по профилю оппонируемой диссертации:

I.A. Makaryan, I.V. Sedov, V.I. Savchenko. «Platinum group metal-catalysed carbonylation as the basis of alternative gas-to-liquids processes conversion of stranded natural and associated petroleum gases to marketable products». Johnson Matthey Technology Review, 2015, v.59, №1, p.14-25.

I.V. Sedov, L.N. Russiyan, L.N. Blinova, G.I. Davydova, E.I. Knerel'man, L.P. Vasil'eva, Yu.I. Zlobinsky. «Dual-site hybrid catalysts for production of linear low-density polyethylene». Journal of Polymer Research, 2014, v.21, №11, p.1-4.

И.В. Седов, П.Е. Матковский. «Смешанные и гибридные полицентровые катализаторы полимеризации этилена». Успехи химии, 2012, т.81, №3, с.239 – 257.

И.В. Седов, П.Е. Матковский, Л.Н. Руссиян, В.П. Божок, Е.О. Перепелицина. «Полимеризация этилена под действием металлоценовых катализаторов  $(C_5H_5)_4Mt-MAO$  ( $Mt = Ti, Zr$ ) в присутствии металлоорганических модификаторов». Высокомолекулярные соединения, сер. Б, 2010, т.52, №2, с.309-313.

Кандидат химических наук  
02.00.06 – Высокомолекулярные соединения,  
Заведующий лабораторией



23 сентября 2015г.  
ВЕЩНОРУЧНУЮ ПОДПИСЬ  
Седов И.В.  
ЗАВ.КАНЦЕЛЯРИЕЙ