

**ФАНО РОССИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
им. Н.Д. ЗЕЛИНСКОГО
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
(ИОХ РАН)**

Ленинский пр., д.47, Москва, 119991

Тел. (499) 137-29-44

Телефакс (499) 135-53-28

E-mail: SECRETARY@ioc.ac.ru

<http://www.ioc.ac.ru>

ОКПО 02699435, ОГРН 1027700304323,

ИНН/КПП 7736029435/773601001

20. 11. 2015 № 12104 - 191-а/у.с.

На № _____

Г

Г

Председателю диссертационного
совета Д 501.001.97, созданного на
базе Федерального
государственного бюджетного
образовательного учреждения
высшего образования
«Московский государственный
университет им.
М.В. Ломоносова»
доктору химических наук,
профессору
Караханову Эдуарду Аветисовичу

Глубокоуважаемый Эдуард Аветисович!

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН) направляет Вам отзыв ведущей организации на диссертационную работу 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, химические науки.

Заместитель директора
ИОХ РАН, д.х.н., профессор



С.Г.Злотин

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Институт органической химии
им. Н.Д. Зелинского
Российской академии наук
Академик РАН



Егоров М.П.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу 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

Актуальность работы. Одним из важнейших процессов в современной нефтехимической промышленности и органическом синтезе является гидрирование непредельных соединений. В ряде случаев наиболее ценным продуктом в гидрировании алкинов и диенов является именно промежуточно образующийся алкен. Например, стирол, образующийся при гидрировании фенилацетилена, применяют в производстве полистирола. Следует отметить, что алкины нередко образуются в качестве продуктов при каталитическом дегидрировании алканов. Поскольку ацетилены отравляют катализаторы полимеризации алкенов, важной задачей является синтез катализаторов, которые позволяли бы селективно удалять алкины из смеси с алкенами. Аналогично селективное гидрирование диенов до моноенов является предметом не только академического интереса, но и промышленного применения, поскольку диены, содержащиеся в легких

углеводородных фракциях, дезактивируют катализаторы полимеризации, легко окисляются на воздухе и полимеризуются сами.

Традиционно в промышленности используют гетерогенные катализаторы, представляющие собой носитель (оксиды алюминия или кремния, активированный уголь) с нанесенным каталитически активным металлом платиновой группы, но они не проявляют высокой селективности, при чем, как правило, реакции в их присутствии идут в достаточно жестких условиях. Разработка новых высокоэффективных катализаторов селективного гидрирования, способных проявлять высокую активность в достаточно мягких условиях, является важной задачей современной нефтехимии.

Таким образом, диссертационная работа Захарян Е.М., посвященная разработке высокоэффективных катализаторов селективного гидрирования непредельных соединений, является актуальной как в теоретическом, так и в практическом плане.

Структура работы и основные результаты. Диссертационная работа Захарян Е. М. имеет классическую структуру: введение, литературный обзор, обсуждение результатов, экспериментальная часть, список литературы. Материал диссертации изложен на 148 страницах машинописного текста, содержит 16 таблиц, 30 рисунков и 47 схем. Список цитированной литературы насчитывает 161 наименование.

Во **введении** обоснована актуальность работы, дан анализ степени разработанности темы, на основании чего сформулированы основная цель исследования, научная новизна и практическая значимость.

В **обзоре литературы** достаточно подробно рассмотрены литературные данные по гидрированию алкенов, алкинов и диенов, приведены механизмы данных реакций и примеры использования гетерогенных, гомогенных и гибридных катализаторов. Литературный обзор полностью обосновывает выбор темы диссертационной работы; хорошо структурирован, написан ясным языком. Литературный обзор имеет самостоятельную ценность и может быть опубликован как отдельный обзор в российском научном журнале.

Глава **Обсуждение результатов** включает в себя 3 раздела, посвященных синтезу дендримеров, катализаторов на их основе и исследованию полученных катализаторов в гидрировании непредельных соединений.

Первые два раздела обсуждения результатов описывают методы и приемы, использованные автором при синтезе полиамидаминных (РАМАМ) дендримеров, носителей, содержащих сшитые РАМАМ дендримеры с различными связующими агентами, а также Pd- и Rh-катализаторов на их основе. Строение полученных полиамидаминных (РАМАМ) дендримеров было подтверждено спектрами ^1H и ^{13}C ЯМР, MALDI, состав и строение носителей было установлено с использованием ИК-спектроскопии, рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), твердотельной ЯМР-спектроскопии на ядрах ^{13}C и метода низкотемпературной адсорбции азота. Синтезированные катализаторы охарактеризованы методами ПЭМ (просвечивающая электронная микроскопия), АЭС-ИСП (атомно-эмиссионная спектроскопия), РФЭС.

В последнем разделе обсуждения результатов последовательно представлены экспериментальные данные исследования синтезированных материалов на основе наночастиц Pd и Rh в качестве катализаторов гидрирования непредельных соединений.

В разделе **3.3.1.** представлены результаты гидрирования таких непредельных соединений, как октен-1, производные стирола с различными заместителями в бензольном кольце, фенилацетилен, метилакрилат, 2,5-диметил-2,4-гексадиен и дициклопентадиен, в присутствии палладиевых катализаторов. В данном разделе в виде рисунков и таблиц показаны зависимости конверсии и активности в реакции гидрирования от размера наночастиц металла, длины цепи и жесткости сшивающего агента, а также поколения РАМАМ дендримера в синтезированных катализаторах. Важной особенностью данных катализаторов является возможность их многократного использования в реакциях гидрирования без потери активности.

В разделе **3.3.2.** представлены результаты гидрирования таких непредельных соединений, как гептен-1, фенилацетилен, бензол, фенол и дигидроксибензолы, в присутствии родиевых катализаторов. Установлено влияние концентрации нанесенного металла и его дисперсности, а также поколения дендримера на активность в гидрировании данных субстратов. Показано, что синтезированные

катализаторы на основе РАМАМ дендримеров являются селективными по отношению к циклогексанону в гидрировании фенола. Высокая селективность обнаружена и в образовании *транс*-циклогександиола в гидрировании дигидроксибензолов. Важной особенностью данных катализаторов является возможность их многократного использования в реакциях гидрирования без потери активности.

Вэкспериментальной части приведены характеристики всех полученных соединений и материалов, а также методы определения физико-химических и каталитических свойств образцов катализаторов, описание методов анализа и их результаты, методики проведения каталитических экспериментов.

Теоретическая значимость проведенных исследований состоит в следующем:

Показано, что полученные материалы на основе полиамидаминных (РАМАМ) дендримеров обеспечивают синтез катализаторов с узким распределением частиц металлов по размерам и позволяют регулировать их средний диаметр в интервале от 1.0 до 3.8 нм, а использование различных поколений дендримеров и связующих агентов существенным образом влияет на доступность активных центров и обеспечивает достижение субстратной селективности. Установлено, что размер наночастиц активного металла на поверхности носителя зависит от поколения РАМАМ дендримера, длины цепи сшивающего агента (линкера) и его жесткости. Доказано, что на эффективность (активность и селективность) палладиевых и родиевых катализаторов на основе РАМАМ дендримеров в гидрировании алкенов, алкинов, диенов, фенолов влияет поколение дендримера, длина цепи и природа сшивающего агента, а также природа субстрата.

Научная новизна диссертационной работы Е.М. Захарян заключается в следующем:

- синтезированы новые носители, содержащие сшитые полиамидаминные (РАМАМ) дендримеры, и катализаторы на основе таких материалов, включающие наночастицы палладия и родия;

- впервые показано, что увеличение жесткости связующего агента приводит к росту активности катализатора;

- на активность гидрирования в присутствии палладиевых катализаторов существенно влияют стерические факторы, размер заместителей в составе субстрата, а полученные катализаторы проявляют высокую селективность по моноолефинам в гидрировании сопряженных и несопряженных диенов;

- использование Pluronic 123 в качестве темплата в синтезе носителя и в дальнейшем в синтезе катализатора на основе полученного носителя позволяет значительно повысить активность в гидрировании непредельных соединений;

- показано, что родиевые катализаторы на основе РАММ дендримеров проявляют близкую к 100% селективность по циклогексану в гидрировании фенола.

Практическая значимость работы заключается в разработке палладиевых и родиевых катализаторов селективного гидрирования непредельных углеводородов, которые могут быть использованы в различных процессах гидрирования в нефтехимии и тонком органическом синтезе. Так, материалы на основе наночастиц палладия проявляют высокую активность в селективном гидрировании фенилацетилена до стирола с селективностью до 100%. Родиевые же катализаторы позволяют получать циклогексан со 100%-ной селективностью в гидрировании фенола и *транс*-циклогександиол со 100%-ной селективностью в гидрировании дигидроксibenзолов.

Достоверность полученных результатов. Достоверность полученных результатов не вызывает сомнений, поскольку для идентификации синтезированных соединений и доказательства их строения применены современные физико-химические методы анализа: спектроскопия ЯМР ^1H и ^{13}C , масс-спектрометрия MALDI, ИК-спектроскопия, рентгенофотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), твердотельная ЯМР спектроскопия на ядрах ^{13}C , метод низкотемпературной адсорбции азота, просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ). Содержание палладия и родия в образцах определялось посредством АЭС-ИСП (атомно-эмиссионной спектроскопией).

Степень обоснованности научных положений и выводов работы.

Обоснованность научных положений, сформулированных в диссертации, не вызывает сомнений, поскольку она обеспечена использованием современных физико-химических методов исследования, тщательной постановкой и

проведением экспериментов и подробным анализом литературного материала по теме исследования. Проведенный анализ полученных экспериментальных результатов, базирующийся на надёжных теоретических положениях, позволяет считать сделанные в диссертационной работе выводы достоверными и отражающими основное содержание работы.

В работе достоверно показано, что катализаторы на основе полиамидаминных РАМАМ дендримеров и наночастиц палладия и родия проявляют высокую активность и селективность в гидрировании алкенов, алкинов, диенов и ароматических соединений.

Несомненной заслугой автора является то, что им установлено влияние поколения РАМАМ дендримера, длины цепи сшивающего агента (линкера) и его жесткости на характер распределения образующихся наночастиц металлов и их размер, селективность и активность синтезированных гибридных катализаторов в гидрировании алкенов, алкинов, диенов, фенола и дигидроксибензолов. Тестирование катализаторов проводилось в достаточно мягких условиях (80-85⁰С, 10-30 атм, 15 мин - 2 часа в зависимости от природы субстрата) в автоклаве. Во всех экспериментах детальный состав продуктов гидрирования изучали с использованием газожидкостной хроматографии. Было показано, что Pd-катализаторы проявляют высокую активность в селективном гидрировании фенилацетилена до стирола (селективность 100%, TOF до 27 тыс. ч⁻¹), в гидрировании замещенных стиролов до соответствующих этилбензолов (TOF до 93 тыс. ч⁻¹). Было установлено, что катализаторы на основе наночастиц родия, инкапсулированных в матрицы сшитых РАМАМ дендримеров, селективно гидрируют фенол до циклогексанона (селективность 100%) и дигидроксибензолы до *транс*-циклогександиола (селективность 100%). Также особенностью полученных каталитических систем является то, что их можно многократно использовать без потери активности.

Таким образом, поставленные в работе задачи выполнены. В работе получен большой экспериментальный материал, который в достаточной мере систематизирован и проанализирован.

Замечания. Несмотря на высокую оценку диссертационной работы, необходимо сделать несколько замечаний:

1. В диссертации представлены сведения об активности палладиевых и родиевых катализаторов на основе РАМАМ дендримеров. Приводится сравнение свойств разработанных родиевых систем с промышленными катализаторами на примере фенола. Желательно было бы также сравнить полученные результаты для палладиевых катализаторов с активностью промышленных катализаторов в выбранных условиях.

2. В работе не представлено данных о влиянии температуры, давления и времени на активность катализаторов в реакции гидрирования непредельных соединений.

3. Неясно, с чем связаны наблюдаемые и очень важные эффекты увеличения активности с увеличением жесткости линкера и положительный эффект влияния воды на гидрирование ароматического кольца..

4. Замечание по автореферату: отсутствует схема 2, не везде в таблицах указано какому времени реакции соответствует полученная конверсия.

5. В тексте диссертации имеются отдельные опечатки и неточности. Например, неверно название «транс-циклогександиолы», так как, во-первых, это единственное соединение, а во-вторых, его следует называть 1,4-циклогександиол. Термин «поколение дендримера» не совсем принят в российской литературе лучше использовать термин «генерация дендримера». Вызывает сомнения указанная точность определения размера частиц металла, например, 0.88-3.67 нм.

Высказанные замечания не повлияют на общую очень высокую оценку диссертационного исследования. Результаты диссертационной работы Захарян Е.М. могут быть полезны для организаций, работающих в области нефтехимии и органического катализа, таких как Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина, Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, ВНИИ НП.

Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Работа прошла достаточную апробацию, её материал был представлен в виде тезисов докладов на 3 международных и российских научных конференциях. Результаты диссертационной работы опубликованы в 2 статьях в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК РФ.

Диссертационная работа Захарян Е.М. по объему экспериментальной работы, научной новизне и практической значимости отвечает всем требованиям, предъявляемым ВАК к кандидатским диссертациям.

Заключение.

На основании изложенного выше можно сделать заключение, что по своей актуальности, новизне, объёму и достигнутым результатам диссертационная работа Захарян Е.М. «Катализаторы гидрирования непредельных соединений на основе полиамидаминных (РАМАМ) дендримеров и наночастиц палладия и родия» является законченной научно-квалификационной работой, выполненной на высоком научном уровне, отвечает паспорту специальности 02.00.13 – Нефтехимия и соответствует всем критериям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, установленным п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, а её автор, **Захарян Елена Михайловна**, безусловно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.13 – Нефтехимия.

Отзыв на диссертацию и автореферат Захарян Е.М. заслушан и утвержден на научном коллоквиуме лаборатории разработки и исследования полифункциональных катализаторов №14 Института органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН, протокол № 67 от 5 ноября 2015 года.



Заведующий лабораторией разработки и исследования полифункциональных катализаторов №14
ФГБУН Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН
доктор химических наук,
профессор
Кустов Леонид Модестович
119991 Москва, Ленинский проспект, д. 47.
Телефон +74991372935
e-mail: lmk@ioc.ac.ru Кустов Л.М.



20.11.2015

Сведения о ведущей организации

1. Полное и сокращённое наименование организации: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН).

2. Место нахождения – Россия, г. Москва.

3. Почтовый адрес: 119991, Ленинский проспект, д. 47.

4. Список публикаций работников по теме диссертации за последние 5 лет.

1. V.P. Ananikov, E.A. Khokhlova, M.P. Egorov, A.M. Sakharov, S.G. Zlotin, A.V. Kucherov, L.M. Kustov, M.L. Gening, N.E. Nifantiev. «Organic and hybrid molecular systems». *Mendeleev Communications*, 2015, v.25, №2, p.75-82.

2. О.Л. Елисеев, Д.Ж. Латыпова, Э.М. Мовсумзадзе, В.С. Дорохов, В.М. Коган, А.Л. Лapidус. «Кобальт-циркониевые катализаторы синтеза углеводородов из СО и Н₂». *Химия твердого топлива*, 2013, №2, с.30-34.

3. Д.А. Григорьев, Д.Ж. Латыпова, А.Л. Лapidус. «Принципы применения термической переработки горючих сланцев для получения продуктов, пригодных в качестве сырья процесса Фишера-Тропша». *Нефтегазохимия*, 2013, №1, с.3-13.

4. В.С. Дорохов, Д.И. Ишутенко, П.А. Никульшин, К.В. Коцарева, Е.А. Трусова, Т.Н. Бондаренко, О.Л. Елисеев, А.Л. Лapidус, Н.Н. Рождественская, В.М. Коган. «Изучение превращения синтез-газа в спирты на нанесенных Со-Мо-сульфидных катализаторах, промотированных калием». *Кинетика и катализ*, 2013, т.54, №2, с.253-262.

5. I.M. Gerzeliev, A.Yu. Popov, S.N. Khadzhiev, N.Ya. Usachev. «Partial oxidation of lower alkanes by active lattice oxygen of metal oxide systems: 2. Synthesis of solid contacts and syngas production in a pilot plant with a riser reactor». *Petroleum Chemistry*, 2012, v.52, №5, p.305-312.

6. Т.А. Авакян, Ю.А. Стрижакова, А.С. Малиновский, А.Л. Лapidус. «Синтез алифатических углеводородов из продуктов газификации горючих сланцев

Ленинградского и Кашпирского месторождений». Химия твердого топлива, 2012, №3, с. 34-36.

7. Н.Я. Усачев, В.В. Харламов, Е.П. Беланова, А.В. Казаков, Т.С. Старостина, С.А. Канаев. «проблемы и перспективы конверсии углеводородов в синтез-газ». Нефтехимия, 2011, т.51, №2, с.107-117.

8. И.М. Герзелиев, Н.Я. Усачев, А.Ю. Попов, С.Н. Хаджиев. «Парциальное окисление низших алканов активным решеточным кислородом оксидно-металлических систем: 1. Экспериментальные методы и установки». Нефтехимия, 2011, т.51, №6, с.420-426.


9. А.Л. Лapidус, Б.И. Каторгин, О.Л. Елисеев, М.В. Крючков, Е.В. Крейнин, А.С. Волков. «Синтез углеводородов из модельного газа подземной газификации углей». Химия твердого топлива, 2011, №3, с. 26-29.

10. А.П. Савостьянов, Ю.А. Стрижакова, А.Л. Лapidус, В.А. Таранушич, В.Г. Бакун, В.С. Будцов, В.Б. Ильин. «Катализаторы в процессах переработки углей и сланцев в синтетические углеводороды». Химия твердого топлива, 2011, №2, с.31-34.

11. А.Л. Лapidус, О.Л. Елисеев, Н.В. Звягинцев, Л.Т. Кондратьев. «Региоселективность реакции карбонилирования стирола в присутствии комплексов палладия (II)». Журнал физической химии, 2011, т.85, №5, с.874-879.

Ученый секретарь ИОХ РАН



 к.х.н. Коршевец И.К.

Ленинский пр., д.47, Москва, 119991

Тел. 8(499)137-71-80

E-mail: ikk@ioc.ac.ru