

ОТЗЫВ

Официального оппонента доктора химических наук Л.М. Кустова на диссертационную работу **Маколкина Никиты Вячеславовича** на тему «Гидрирование карбоновых кислот на Pt-ReO_x нанесенных катализаторах: каталитические свойства и ключевые стадии реакции» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14 –

Кинетика и катализ

Актуальность темы

Каталитические процессы и механизмы реакций с участием соединений, получаемых из возобновляемого сырья, продолжают оставаться актуальным направлением исследований в связи с необходимостью разработки каталитических систем для селективной конверсии молекул-платформ в ценные продукты. Среди таких молекул-платформ – карбоновые кислоты различного происхождения и строения. Оксидные системы весьма перспективны в указанном применении. Особенно углубленно исследуются системы, модифицированные благородными металлами, в отсутствие альтернативы. В то же время, данные о механизме активации карбоновых кислот и роли различных состояний металлов очень ограничены. Поэтому диссертационная работа Маколкина Н.В. представляется чрезвычайно актуальной.

Целью диссертационной работы является установление закономерностей гидрирования L-яблочной кислоты на Pt-ReO_x нанесенных катализаторах для получения оптически чистых спиртов и лактонов, а также выявление ключевых стадий механизма гидрирования уксусной кислоты, включая исследование природы промежуточных соединений и их реакционной способности.

Научная новизна исследования и полученных результатов

В работе впервые исследованы превращения яблочной кислоты на Pt-ReO_x катализаторах, в частности, исследована кинетика этой реакции в широком диапазоне температур и концентраций кислоты. Установлена роль различных состояний нанесенных металлов в каталитическом процессе. Впервые доказано, что рений в таких катализаторах находится в низковалентном состоянии Re^{2+} . Сделан вывод о том, что яблочная кислота гидрируется в спирты через промежуточное образование циклических эфиров – лактонов. Найдены оптимальные условия для получения не только химически, но и оптически чистых (с.e. > 99%) 3-гидрокси- γ -бутиролактона и 1,2,4-бутантриола.

Методом *in situ* ИК-Фурье спектроскопии обнаружено, что при взаимодействии H_2 с Pt-ReO_x образуются гидриды платины, которые принимают участие в гидрировании уксусной кислоты. Найдены интермедиаты, образующиеся на центрах различной природы.

Установлено, что $\text{Pt-ReO}_x/\text{TiO}_x$ и $\text{Pt-ReO}_x/\text{C}$ катализаторы имеют близкий размер нанесенных частиц, а также практически одинаковую удельную активность и селективность по спиртам.

Практическая значимость работы

Практическая значимость работы связана, прежде всего, с возможностью получения веществ с высокой оптической чистотой. Найдены высокоэффективные нанесенные катализаторы, проявляющие высокую хемо- и энантиоселективность в конверсии соединений, извлекаемых из природного сырья.

Содержание диссертационной работы

Во введении дается краткая оценка современного состояния исследований в области решаемой научной проблемы, обоснование необходимости проведения исследований по теме диссертационной работы. Обоснованы актуальность и новизна темы, ее практическая ценность, указаны области применения результатов работы, перечислены основные цели и задачи исследования.

В первой главе (обзор научной литературы) проведен анализ состояния решаемой проблемы на сегодняшний день, даны сведения о катализаторах конверсии карбоновых кислот, в том числе природного происхождения, рассмотрены механизмы активации и превращения этих молекул на гетерогенных системах, рассмотрены методы исследования подобных катализаторов спектральными методами, дан анализ квантовохимических исследований каталитических процессов и активных центров оксидных систем, указаны направления решения поставленных задач.

Во второй главе работы описываются методики приготовления различных образцов катализаторов Pt-ReO_x/C и Pt-ReO_x/TiO₂, методы их исследования (ПЭМ, РФЭС, *in situ* рентгеновская спектроскопия поглощения, *in situ* ИК-Фурье спектроскопия и масс-спектрометрия), методология квантовохимических исследований.

В третьей главе обсуждаются результаты, полученные при исследовании каталитического гидрирования яблочной кислоты, данные по оптимизации состава катализатора, изучено влияние температуры проведения реакции и начальной концентрации реагентов на кинетические зависимости процесса и селективность по ключевым продуктам реакции.

В Главе 4 представлены основные результаты исследования ключевых стадий гидрирования карбоновых кислот на Pt-ReO_x катализаторе. Для исследования ключевых стадий механизма гидрирования была выбрана в качестве модельного соединения уксусная кислота, были проведены каталитические испытания Pt-ReO_x/TiO₂ катализатора в гидрировании уксусной кислоты. Проведено исследование интермедиатов гидрирования методом *in situ* ИК-Фурье спектроскопии на Pt-ReO_x/TiO₂ катализаторе. В этой же главе методом изотопного обмена изучена активация молекулы H₂ на катализаторе Pt-ReO_x/TiO₂. Также проведены квантовохимические исследования частот колебаний поверхностных интермедиатов гидрирования и расчеты оптимизации геометрии комплексов молекулярно адсорбированной уксусной кислоты на поверхности TiO₂ (101) и на Pt-ReO_x/TiO₂.

В заключительной части работы сформулированы основные выводы и приведен обширный

список литературы (158 источников).

Степень обоснованности и достоверность научных положений и выводов

Достоверность полученных результатов подтверждается их воспроизводимостью, использованием современных химических и физико-химических методов – ПЭМ, РФЭС, *in situ* рентгеновская спектроскопия поглощения, *in situ* ИК-Фурье спектроскопия и масс-спектрометрия), а также публикациями в рецензируемых журналах и обсуждением на международных и российских научных конференциях.

Замечания и рекомендации по работе:

1. На основе кинетического анализа в работе был сделан вывод о том, что именно формы молекулярно адсорбированной уксусной кислоты являются ключевыми промежуточными соединениями в гидрировании уксусной кислоты на катализаторе Pt-ReO_x/TiO₂. Однако, строго говоря, молекулярно-адсорбированная исходная молекула уксусной кислоты не может являться промежуточным соединением. Любой каталитический процесс включает стадии адсорбции.
2. Лучшую каталитическую активность и селективность продемонстрировал катализатор, содержащий 20 мас.% Re и 10 мас.% Pt. Все же это слишком высокие содержания металлов. Удивительно, что размер частиц металла оставался на уровне 1 нм.
3. Построение зависимостей по трем точкам (в некоторых случаях одна из них – нулевая). Например, Рис. 18, на котором конверсия в зависимости от времени реакции даже не выходит на постоянное значение.
4. В работе не обсуждается эффект сильного взаимодействия металла с носителем, который вполне реален для системы Pt-Re/TiO₂.
5. Нет единиц измерения «Кубелка-Мунк», есть термин «единицы Кубелки-Мунка». Пseudonym термин «гидрида водорода» (с. 29).

Сделанные замечания носят рекомендательный характер и не умаляют общего положительного впечатления от рассматриваемой диссертационной работы, как о законченной работе, выполненной на современном научно-техническом уровне.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные положения диссертационной работы отражены в опубликованных работах. Непосредственно по теме диссертационной работы опубликованы 3 работы, в том числе 3 публикаций в высокорейтинговых изданиях, индексируемых в международных базах данных.

Автореферат диссертации достаточно полно отражает основное содержание диссертационной работы и достигнутые результаты.

Диссертационная работа Маколкина Никиты Вячеславовича на тему «Гидрирование карбоновых кислот на Pt-ReO_x нанесенных катализаторах: каталитические свойства и ключевые стадии реакции» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14 – Кинетика и катализ представляет собой завершенную научно-исследовательскую работу, выполненную на высоком научном уровне, в которой получены сведения с использованием

современных теоретических и экспериментальных методов изучения конверсии карбоновых кислот на гетерогенных оксидных катализаторах, содержащих наночастицы благородных металлов.

Научные положения и выводы, сформулированные автором, не вызывают сомнений. Результаты диссертационной работы оригинальны, достоверны и отличаются научной новизной и практической значимостью. Большая часть результатов отражена в публикациях и апробирована на профильных конференциях.

Диссертационная работа в полной мере соответствует паспорту специальности 1.4.14 – Кинетика и катализ.

Считаю, что диссертационная работа Маколкина Никиты Вячеславовича на тему «Гидрирование карбоновых кислот на Pt-ReOx нанесенных катализаторах: каталитические свойства и ключевые стадии реакции» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14 – Кинетика и катализ отвечает критериям п. 9 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г., а ее автор, Маколкин Никита Вячеславович, заслуживает присвоения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14 – Кинетика и катализ.

Официальный оппонент

Кустов Леонид Модестович

Доктор химических наук, профессор,

Специальность 02.00.15 – Кинетика и катализ

Заведующий лабораторией разработки и исследования полифункциональных катализаторов №14 ИОХ РАН

Л.М. Кустов

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук».

119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 47 Тел.:

Электронная почта:

18 января 2024 г.

Согласен на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

Подпись зав. лаб. проф. д.х.н. Кустова Л.М. заверяю