

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Магдалиновой Натальи Александровны

«ПЛАТИНО- И ПАЛЛАДИЙСОДЕРЖАЩИЕ УГЛЕРОДНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ В КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ»,

*представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по
специальности 1.4.14. – «Кинетика и катализ»*

Актуальность темы диссертационной работы

Диссертационная работа посвящена развитию стратегии создания эффективных гетерогенных платино- и палладийсодержащих катализаторов на основе углеродных наноматериалов для реакций жидкофазного гидрирования органических соединений, содержащих нитрогруппу, двойные связи углерод-углерод, углерод-азот, а также связь углерод-галоген.

Каталитическая гидрогенизация лежит в основе большого числа процессов органического синтеза, а эффективность гетерогенных катализаторов в существенной степени определяется природой и доступностью активных металлических центров, их дисперсностью, а также структурой и химией поверхности носителя. В этой связи поиск носителей, позволяющих регулировать формирование и состояние частиц благородных металлов, сохраняет высокую научную и практическую значимость.

Углеродные наноматериалы отличаются разнообразием структур, развитой поверхностью, термической и химической устойчивостью, а также возможностью направленной функционализации. Использование углеродных нанотрубок, нановолокон, наноалмазов, фуллереновой черни и графенсодержащих материалов как носителей платины и палладия позволяет исследовать взаимосвязь между строением носителя, состоянием металла и каталитическими свойствами в сопоставимых условиях. Поэтому выполненное систематическое исследование представляет интерес для развития научных основ создания гетерогенных катализаторов гидрирования.

Научная новизна

К наиболее значимым результатам, определяющим научную новизну диссертационной работы, относятся:

- систематическое сопоставление в одинаковых условиях каталитических свойств платино- и палладийсодержащих материалов на основе углеродных нанотрубок, углеродных нановолокон, фуллереновой черни, наноалмазов и функционализированных графенсодержащих материалов в различных реакциях жидкофазного гидрирования;

- установление взаимосвязи между типом и функционализацией углеродного носителя, характеристиками частиц металла и каталитической активностью, показана высокая активность платино- и палладийсодержащих наноалмазов в изученных модельных реакциях;

- установление высокой активности палладийсодержащих углеродных наноматериалов в гидродегалогенировании галогенаренов и тетрахлорметана и развитие подхода к утилизации хлорорганических соединений;

- проведение квантово-химического анализа реакционной способности исследованных субстратов и установление корреляций кинетических параметров с рассчитанными характеристиками молекул;

- получение графенсодержащих материалов, функционализированных этилендиамином, диэтилентриамином, триэтилентетрамином и палладийсодержащих катализаторов на их основе;

- разработка способа *one-pot* восстановительной циклизации нитрофеноксиклогексанонов с получением 2,3,4,4а,10,10-гексагидро-1*H*-феноксазинов в присутствии палладийсодержащих наноалмазов.

Совокупность полученных результатов формирует системное представление о роли природы углеродного носителя и состояния металлических центров в жидкофазной гидрогенизации различных классов органических соединений.

Практическая значимость диссертационной работы

Теоретическая значимость работы связана с установлением закономерностей, связывающих структурные характеристики углеродных наноматериалов, размер и доступность частиц платины и палладия с каталитической активностью в реакциях гидрирования. Существенное значение имеет сопоставление экспериментальных кинетических данных с результатами квантово-химических расчетов.

Практическая значимость определяется разработкой и исследованием ряда платино- и палладийсодержащих углеродных катализаторов, включая материалы на функционализированном графенсодержащем носителе. По результатам работы получен патент Российской Федерации на палладиевый катализатор гидрирования на основе графенсодержащего материала, функционализированного этилендиамином. Практический интерес представляют также результаты по гидродегалогенированию галогенорганических соединений и разработанный способ получения гексагидрофеноксазинов.

Обоснованность научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации

Научные положения и выводы диссертационной работы основаны на большом объеме экспериментального материала, полученного при изучении серий платино- и палладийсодержащих углеродных материалов в гидрировании различных классов органических субстратов. Важным достоинством работы является проведение значительной части сравнительных каталитических исследований в сопоставимых условиях на одной экспериментальной установке.

Интерпретация каталитических результатов опирается на комплекс данных о составе и структуре носителей и металлической фазы, кинетические измерения и квантово-химические расчеты. Сформулированные в работе выводы в целом соответствуют представленным экспериментальным результатам и логике проведенного исследования.

Достоверность диссертационной работы обеспечивается:

- использованием широкого спектра современных физико-химических методов исследования, включая элементный анализ, ТГА-ДСК, РФА, РФЭС, ПЭМ, СЭМ, ИК- и КР-спектроскопию;
- применением волюмометрического метода для кинетических измерений и хроматографических, ЯМР- и других методов для анализа продуктов отдельных реакций;
- сопоставлением каталитических свойств большого числа материалов в одинаковых или сопоставимых экспериментальных условиях;
- использованием квантово-химических расчетов для интерпретации реакционной способности субстратов и отдельных стадий каталитических превращений;
- широкой апробацией результатов и их публикацией в рецензируемых научных изданиях.

Соответствие диссертационной работы заявляемой специальности

Содержание диссертационной работы охватывает вопросы синтеза, исследования структуры и каталитических свойств гетерогенных катализаторов и соответствует паспорту специальности 1.4.14. – «Кинетика и катализ», а именно п. 2 паспорта «Установление механизма действия катализаторов. Изучение элементарных стадий и кинетических закономерностей протекания гомогенных, гетерогенных и ферментативных каталитических превращений. Исследование природы каталитического действия и промежуточных соединений реагентов с катализатором с использованием химических, физических, квантово-химических и других методов исследования»; п. 3 паспорта «Поиск и разработка новых катализаторов и каталитических композиций, усовершенствование существующих катализаторов для проведения новых химических реакций, ускорения известных реакций и повышения их селективности»; п. 5 паспорта в части «Научные основы приготовления катализаторов. Строение и физикохимические свойства катализаторов...».

Общая оценка содержания диссертации, ее завершенности в целом и оформления

Диссертация представляет собой крупное завершенное исследование. Работа состоит из введения, шести глав, заключения, списка литературы и приложения. Диссертация изложена на 337 страницах, содержит 131 рисунок, 19 схем и 80 таблиц, список литературы включает 478 наименований.

Литературный обзор посвящен строению, синтезу и функционализации углеродных наноматериалов, способам получения металлсодержащих систем, их применению в реакциях гетерогенного катализа и строению активных центров. Экспериментальная часть содержит методики получения катализаторов, проведения каталитических испытаний, физико-химического анализа, кинетических измерений и квантово-химических расчетов.

Далее последовательно рассмотрены характеристики синтезированных платино- и палладийсодержащих углеродных наноматериалов, гидрирование ароматических нитросоединений, гидродегалогенирование органических соединений, гидрирование соединений с двойными связями углерод-углерод и углерод-азот, гидрогенизационное аминирование и *one-pot* восстановительная циклизация. Такой объем и разнообразие экспериментального материала соответствуют уровню докторской диссертационной работы.

Работа выполнена на высоком научном уровне, изложена последовательно, в целом хорошо оформлена и соответствует требованиям ВАК РФ.

Представленный автореферат диссертации отражает основные положения и выводы диссертации и соответствует предъявляемым требованиям.

Апробация полученных результатов

По теме диссертации опубликовано 80 печатных работ, в том числе 29 статей, входящих в перечень ВАК, из которых 20 опубликованы в журналах, индексируемых международными базами данных Scopus и Web of Science, 1 монография, 9 глав в коллективных монографиях, 1 патент РФ, а также материалы докладов на международных и российских конференциях.

Представленный объем публикаций свидетельствует о широкой апробации основных результатов диссертационной работы.

Замечания по диссертационной работе и автореферату диссертации

При анализе диссертационной работы Магдалиновой Н.А. возникли следующие вопросы, замечания и рекомендации:

- После описания методов получения различных углеродных материалов в литературном обзоре практически не приводится их сравнительный анализ и не формулируется вывод о том, какие методы синтеза являются наиболее предпочтительными для последующего получения каталитических систем;

- Разделы 1.3 и 1.4 литературного обзора, посвященные функционализации и получению металлосодержащих углеродных наноматериалов, желательно было бы представить более систематизированно: по типам носителей и функциональных групп, способам нанесения и природе металла с последующим обобщением наиболее перспективных сочетаний «носитель – способ модификации – металл».

- В разделе 1.5 литературного обзора обсуждаются преимущества углеродных материалов по сравнению с активированным углем, однако практически отсутствует их сопоставление с другими традиционными носителями гетерогенных катализаторов. Такое сравнение позволило бы более четко обосновать преимущества и ограничения применения именно углеродных материалов в реакциях гидрогенизации.

- На рис.3.1 по данным ПЭМ видно неравномерное распределение частиц платины на ряде углеродных нановолокон, что отмечается и в тексте работы. Вместе с тем причины такой неоднородности распределения и ее связь со свойствами поверхности носителя обсуждены недостаточно.

- Скорость реакций оценивается волюмометрически по поглощению водорода. Желательно было бы более подробно показать, насколько изменение объема поглощенного водорода однозначно соответствует степени превращения субстрата для различных катализаторов и условий процесса, а также систематически сопоставить эти данные с анализом жидкой фазы.

• При обсуждении гидрирования 5-нитросалициловой кислоты основное внимание уделено кинетике реакции. Для более полного подтверждения селективности процесса желательно было бы привести данные анализа жидкой фазы и показать, образуется ли исключительно 5-аминосалициловая кислота или возможно накопление промежуточных и побочных продуктов.

• При рассмотрении гидродегалогенирования ароматических соединений желательно отдельно обсудить возможность конкурирования ароматического кольца в условиях гидрирования и подтвердить состав образующихся продуктов.

• Для гидродегалогенирования дихлорбензолов желательно было бы более подробно представить степень превращения исходных соединений и степень удаления хлора, а также влияние основных параметров процесса, включая температуру и загрузку катализатора. Это позволило бы оценить возможность достижения полного удаления хлора и определить оптимальные условия процесса.

Отмеченные замечания не снижают общей высокой оценки работы и носят, в основном, дискуссионный характер.

Заключение

Диссертационная работа Магдалиновой Натальи Александровны является завершенным научно-квалификационным исследованием, выполненным на высоком научном уровне и посвященным актуальной задаче разработки эффективных катализаторов жидкофазного гидрирования различных классов органических соединений.

Совокупность полученных результатов, включающая установление взаимосвязей между структурой углеродного носителя, состоянием металла и каталитическими свойствами, исследование широкого круга реакций гидрогенизации и гидродегалогенирования, развитие кинетических и квантово-химических подходов к описанию реакционной способности, а также разработку новых каталитических систем и способов синтеза, имеет существенное значение для развития гетерогенного катализа.

По актуальности, научной новизне, теоретической и практической значимости, степени обоснованности и достоверности полученных результатов и объему выполненных исследований диссертационная работа соответствует требованиям пп. 9-11, 13, 14 Положения о присуждении учёных степеней (Постановление Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 в действующей редакции), предъявляемым к диссертации на присуждение учёной степени доктора наук, а её автор Магдалинова Наталья Александровна заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.14. – Кинетика и катализ.

Согласен на обработку персональных данных.

Официальный оппонент:



/ **Акопян Аргам Виликович**

доктор химических наук (1.4.12. Нефтехимия)

профессор кафедры химии нефти и органического катализа химического факультета

федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

«27» августа 2026

Подпись Акопяна Аргама Виликовича заверяю

И.о. декана химического факультета федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», доктор химических наук, профессор



Карлов Сергей Сергеевич

«27» августа 2026

Адрес: 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3.

Телефон: +7 (495) 939-24-48; факс: +7 (495) 932-88-46;

E-mail: arvchem@yandex.ru