

ОТЗЫВ

официального оппонента доктора химических наук Л.М. Кустова на диссертационную работу Магдалиновой Натальи Александровны на тему «**ПЛАТИНО- И ПАЛЛАДИЙСОДЕРЖАЩИЕ УГЛЕРОДНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ В КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**» на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ

Актуальность темы научно-квалификационной работы

Гетерогенные катализаторы для процессов гидрирования широко используются и перспективны для применения в современных технологиях получения продуктов нефтехимии, основного и тонкого органического синтеза, лекарств. Свойства носителя, в частности его пористая структура, устойчивость к термическим обработкам определяют поведение катализаторов гидрирования. Особенно актуально применение новых углеродных материалов, модифицированных благородными металлами, которые демонстрируют высокую активность и селективность в гидрировании нитроароматических соединений, гидродегалогенировании галоидароматических соединений. В то же время, свойства углеродных материалов и катализаторов на их основе в указанных и других процессах в значительной мере определяются локализацией и состоянием введенных металлов. Систематических данных о состоянии и каталитических свойствах введенных благородных металлов, в частности, Pt и Pd, в углеродных материалах различного происхождения и различной структуры, включая фуллерены и их производные, фуллереновую чернь, углеродные нановолокна, углеродные нанотрубки, наноалмазы и графенсодержащие материалы, а также механизмах превращений нитроароматических соединений и галоидароматических соединений недостаточно для прогнозирования, предсказания и выбора перспективных материалов. Это чрезвычайно актуальная задача, связанная с процессами гидрогенизации и производством ценных органических продуктов.

Целью диссертационной работы является создание эффективных гетерогенных платино- и палладийсодержащих катализаторов на основе углеродных наноматериалов - углеродных нанотрубок, углеродных нановолокон, фуллереновой черни, наноалмазов, графенсодержащего материала, модифицированного аминами, для реакций жидкофазной гидрогенизации органических соединений, содержащих нитрогруппу, двойные связи углерод-углерод, углерод-азот и связь углерод-галоген.

Научная новизна исследования и полученных результатов

В работе впервые проведено систематическое исследование гетерогенных платино- и

палладийсодержащих катализаторов на основе углеродных наноматериалов - углеродных нанотрубок, углеродных нановолокон, фуллереновой черни, наноалмазов, графенсодержащего материала, модифицированного аминами, для реакций жидкофазной гидрогенизации органических соединений, содержащих нитрогруппу, двойные связи углерод-углерод, углерод-азот и связь углерод-галоген, что позволило сравнить свойства разных по составу и строению катализаторы на основе углеродных носителей. Получены новые графенсодержащие материалы, функционализированные аминами: этилендиамином, диэтилентриамином и триэтилентетрамином, а также палладийсодержащие катализаторы на их основе, показавшие высокую активность, селективность и стабильность в реакциях жидкофазной гидрогенизации органических соединений. Проведено сравнительное исследование широких серий катализаторов в гидрировании пяти различных нитроароматических субстратов и семи непредельных соединений и гидродегалогенировании пяти хлор-, бром- и иодсодержащих галоидзамещенных углеводородов как ароматического ряда, так и алифатических соединений (четырёххлористый углерод), а также в гидрировании нескольких фталоцианиновых комплексов и порфиновых соединений. Разработан новый способ синтеза 2,3,4,4а,10,10а-гексагидро-1Н-феноксазинов (биологически активных соединений) путем *one-pot* восстановительной циклизации нитрофеноксиклогексанонов на палладийсодержащих наноалмазах. Изучена их активность в реакции гидрогенизационного аминирования пропаналя 4-аминобензойной кислотой с образованием вторичного амина.

Установлено, что платино- и палладийсодержащие наноалмазы проявляют наибольшую активность, обусловленную размером частиц металла 4–5 нм, высокой удельной поверхностью и особенностями структуры носителя. Получены новые данные по механизмам изученных реакций, проведено квантово-химическое моделирование адсорбции молекул метана, моно-, ди-, три- и тетрахлорметанов – участников ступенчатой реакции гидродегалогенирования CCl_4 на кластере Pd_{13} .

Практическая значимость работы

Практическая значимость работы связана, прежде всего, с возможностью предсказания эффективности превращения исследованных субстратов на углеродных катализаторах различного происхождения, модифицированных платиной и палладием. Продемонстрирована устойчивость к отравлению продуктами реакции гидродегалогенирования ароматических и алифатических галогенпроизводных и высокая каталитическая активность палладийсодержащих наноалмазов. В целом, полученные результаты имеют практическое значение, поскольку создают основу для разработки эффективных промышленных катализаторов гидрирования и гидродегалогенирования.

Содержание диссертационной работы

Диссертация состоит из введения, шести глав, выводов, списка цитируемой литературы и приложения, изложена на 337 страницах, содержит 131 рисунок, 80 таблиц, 19 схем. Библиография

включает 478 ссылок. 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 теоретическая и практическая ценность, указаны области применения результатов работы, перечислены основные цели и задачи исследования.

В первой главе дан литературный обзор, описаны методы синтеза, основные свойства и строение углеродных наноматериалов различного происхождения, приведены основные характеристики использованных в работе материалов и результаты применения металлосодержащих углеродных наноматериалов в качестве гетерогенных катализаторов процессов гидрогенизации органических соединений, содержащих нитрогруппу, двойные связи углерод–углерод, углерод–азот и связь углерод–галоген. Во второй главе изложены основы и методология синтеза материалов, методики проведения каталитических испытаний и анализа исходных веществ и продуктов реакции, методы расчета кинетических характеристик, методы квантово-химического моделирования.

В третьей главе приведены результаты, полученные при исследовании платино- и палладийсодержащих УНМ физико-химическими методами анализа. Важным результатом является установление состава и строения катализаторов и размера частиц нанесенных металлов. Для исследований использован широкий набор методов: элементный CHNS/O анализ, термогравиметрический анализ и дифференциальная сканирующая калориметрия, рентгенофазовый анализ, просвечивающая электронная микроскопия, сканирующая электронная микроскопия, рентгеноспектральный локальный микроанализ, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, инфракрасная спектроскопия и спектроскопия комбинационного рассеяния.

В Главе 4 представлены основные результаты исследования процессов гидрирования ароматических нитросоединений в присутствии платино- и палладийсодержащих углеродных наноматериалов. Исследовано влияние носителя, содержания металла, температуры процесса на кинетику превращения субстратов. Проведено моделирование экспериментальных кинетических данных и получены кинетические параметры.

В пятой главе представлены результаты исследования гидродегалогенирования органических соединений в присутствии металлосодержащих углеродных наноматериалов.

Глава 6 посвящена исследованию гидрирования органических соединений с двойными связями C=C и C=N с использованием полученных платино- и палладийсодержащих углеродных наноматериалов, гидрогенизационного аминирования пропаналя 4-аминобензойной кислотой и one-pot восстановительной циклизации нитрофеноксиклогексанонов.

Степень обоснованности и достоверность научных положений и выводов

Достоверность полученных результатов подтверждается их воспроизводимостью, комплексным подходом к выполнению исследования с использованием комплементарных методов

экспериментального и теоретического анализа, использованием современных химических и физико-химических методов, а также публикациями в рецензируемых журналах и обсуждением на международных и российских научных конференциях. Достоверность результатов обеспечивают проведение исследований на высоком научно-методическом уровне и использование современного оборудования. Достоверность результатов подтверждается согласованностью данных, полученных физико-химическими методами, каталитической активностью и кинетическими параметрами и квантово-химическими расчётами, согласованностью с литературными данными.

Замечания и рекомендации по работе:

1. Для исследования выбраны катализаторы с избыточным, неоправданно высоким содержанием металла – до 26 вес. %. В настоящее время большинство работ по гидрированию тех же соединений выполняются на катализаторах с содержанием благородного металла до 1 вес. %, и даже на уровне 0,1 вес. %.

2. Квантовохимический расчет выполнен для кластера Pd_{13} , тогда как по экспериментальным данным, размеры наночастиц металла в изученных катализаторах не менее 6-8 нм, что соответствует числу атомов металла в частице несколько тысяч. Правомерно ли делать выводы на основе расчетов при таком значительном расхождении модели и реальной частицы?

3. Почему для разных катализаторов были выбраны разные восстановители – формиат лития, этиленгликоль, муравьиная кислота, борогидрид натрия? Кроме того, на стр. 149 указано, что «Закрепление частиц Pt проводилось ... в присутствии восстановителей: муравьиной кислоты и карбоната натрия». Отметим, что карбонат натрия не является восстановителем.

4. Почему в гидродехлорировании хлорбензола катализатор Pd/C активнее, чем Pd/HA, а в ГДХ дихлорбензолов наоборот?

5. Имеются мелкие недостатки по оформлению: в таблицах 3.1, 3.2, 3.7 сумма содержаний элементов не дает в сумме 100%; в тексте диссертации нет ссылки [342], ссылка [341] идет после ссылки [343]; после ссылки на рисунок 1.15 в тексте следует ссылка на рисунок 1.22 (ст. 65, фраза «В [27] гидрирование 1-децена (Рисунок 1.15) проведено в 2-пропанол в присутствии платиновых катализаторов на основе различных УНМ: УНВ-1 ($S_{уд} = 130 \text{ м}^2/\text{г}$), УНВ-2 ($S_{уд} = 59 \text{ м}^2/\text{г}$), ОСУНТ и МСУНТ. Образцы на основе ФЧ и УНВ-1 (Рисунок 1.22), являются более активными...»); Рисунки 5.10 и 6.7 ошибочно названы Рис. 6.10 и Рис. 5.7, соответственно; в тексте нет ссылок на рисунки с номерами от 1-ПЗ по 4-ПЗ, на таблицы 1-П1, 1-П2, 2-П2, 3-П2, 1-ПЗ, 2-ПЗ, 3-ПЗ, собственно, нет ссылок и на сами приложения 2 и 3; в таблице 5.7 не указано до какого продукта идет гидродехлорирование четыреххлористого углерода; имеются неудачные выражения, например «энергия активации первой порции» (стр. 177).

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 опубликовано 29 работ, включая 20 статей в журналах, индексируемых международными базами данных Scopus и WoS. Автореферат диссертации достаточно полно отражает основное содержание диссертационной работы и достигнутые результаты.

Диссертационная работа Магдалиновой Натальи Александровны на тему «Платино- и палладийсодержащие углеродные наноматериалы в каталитической гидрогенизации органических соединений» на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ, представляет собой завершенную научно-исследовательскую работу, выполненную на высоком научном уровне, в которой получены новые данные и сформулированы новые представления о каталитических свойствах платино- и палладийсодержащих углеродных наноматериалов различного происхождения в каталитической гидрогенизации широкого круга органических соединений и механизмах их каталитического действия, полученные с применением комплекса физико-химических методов и квантово-химических расчетов. Впервые проведено систематическое исследование и сравнение катализаторов на углеродных наноматериалах различного происхождения, обладающих разными свойствами. Найдены новые каталитические системы, превосходящие по активности традиционные платиновые или палладиевые катализаторы на активированном угле.

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, в том числе диссертация соответствует п. 1 «Скорости элементарных и сложных химических превращений в гомогенных, микрогетерогенных и гетерогенных системах. Экспериментальные исследования и теория скоростей химических превращений. Квантово-химические исследования элементарного акта химических превращений», п. 2 «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 «Поиск и разработка новых катализаторов и каталитических композиций, усовершенствование существующих катализаторов для проведения новых химических реакций, ускорения известных реакций и повышения их селективности» и п. 5 «Научные основы приготовления катализаторов. Строение и физикохимические свойства

катализаторов. Разработка и усовершенствование промышленных катализаторов, методов их производства и оптимального использования в каталитических процессах» паспорта специальности 1.4.14 – Кинетика и катализ.

Считаю, что диссертационная работа «Платино- и палладийсодержащие углеродные наноматериалы в каталитической гидрогенизации органических соединений» отвечает критериям пп. 9-11, 13, 14 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г., а ее автор, Магдалинова Наталья Александровна, заслуживает присвоения ученой степени доктора 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.: +7 499 137-29-44. Факс: +7 499 135-53-28

Электронная почта: lmk@ioc.ac.ru, secretary@ioc.ac.ru

02 сентября 2026 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

Ученый секретарь ИОХ РАН, к.х.н.



И.К. Коршевец