

ОТЗЫВ

официального оппонента д.х.н., профессора Винокурова Владимира Арнольдовича 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»

Катализаторы на углеродных носителях широко применяются в процессах малотоннажной химии и тонкого органического синтеза, в частности, в гидрогенизации ненасыщенных органических соединениях. Традиционно в качестве носителей активных металлов используются активированные угли, имеющие неоднородную структуру, что снижает эффективность получаемых катализаторов. Поэтому представляют интерес углеродные наноматериалы, например, графенсодержащие материалы, углеродные нанотрубки, углеродные нановолокна и наноалмазы, обладающие развитой поверхностью, термической и химической устойчивостью, возможностью их функционализации. Наличие большого интереса к каталитическим системам с использованием в качестве подложки для активного металла углеродных наноматериалов и отсутствие систематических исследований по созданию высокоэффективных катализаторов реакций гидрогенизации органических соединений определяет **актуальность** выбранной темы диссертационной работы.

Научную новизну работы можно определить следующими наиболее важными результатами:

- автором проведено систематическое исследование каталитических свойств платино- и палладийсодержащих углеродных наноматериалов (углеродных нанотрубок, углеродных нановолокон, фуллереновой черни, наноалмазов и функционализированных аминами графенсодержащих материалов) в реакциях жидкофазной гидрогенизации ненасыщенных органических соединений в одинаковых условиях;

- впервые получены графенсодержащие материалы, функционализированные этилендиамином, диэтилентриамином,

триэтиленetetраминоm, и закрепленные на них палладийсодержащие катализаторы;

- получены корреляционные зависимости между кинетическими параметрами реакций и характеристиками молекул исследованных субстратов, рассчитанными с применением квантово-химических методов, для оценки их реакционной способности в реакциях гидрогенизации;

- впервые изучена каталитическая активность платино- и палладийсодержащих углеродных наноматериалов в реакции гидрогенизационного аминирования пропаналя 4-аминобензойной кислотой с образованием вторичного амина;

- показана высокая активность и устойчивость к отравлению продуктами реакции палладийсодержащих углеродных наноматериалов в гидродегалогенировании галогенаренов и тетрахлорметана и предложен подход к утилизации хлорорганических соединений;

- предложен способ получения 2,3,4,4а,10,10-гексагидро-1*H*-феноксазинов путем *one-pot* восстановительной циклизации нитрофеноксиклогексанонов в присутствии палладийсодержащих наноалмазов.

Теоретическая и практическая ценность диссертации определяется в первую очередь разработкой и исследованием ряда платино- и палладийсодержащих катализаторов на углеродных наноматериалах. Кроме этого, для полученных каталитических систем выявлены зависимости между структурными особенностями углеродных наноматериалов, характеристиками наночастиц металла и каталитической активностью в реакциях гидрогенизации органических соединений. Палладиевый катализатор гидрирования на функционализированном этилендиамином графенсодержащем материале защищен патентом Российской Федерации. Описанные подходы синтеза металлсодержащих углеродных наноматериалов могут быть использованы для получения других моно- и биметаллических каталитических систем. Практически значимы результаты по гидрированию нитрозамещенных фталоцианинов и порфиринов до соответствующих аминопроизводных макрогетероциклов, гидродегалогенированию галогенсодержащих органических соединений, а также

one-pot восстановительная циклизация нитрофеноксикиклогексанонов с получением гексагидрофеноксазинов.

Диссертационная работа Магдалиновой Н.А. состоит из введения, шести глав, заключения, списка литературных источников общим числом 478 и приложения. Объем работы составляет 337 страниц, включая 131 рисунок, 19 схем и 80 таблиц.

Во **введении** приведено обоснование актуальности темы диссертации, сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна, определена практическая значимость работы, представлены положения, выносимые на защиту.

В **главе 1** приведен обзор литературы с обобщением и анализом данных о строении, методах получения и модификации углеродных наноматериалов: графена, углеродных нанотрубок, углеродных нановолокон, фуллереновой черни, наноалмазов, закреплении активных металлов на их поверхности, а также о применении металлосодержащих углеродных наноматериалов в качестве гетерогенных катализаторов процессов гидрогенизации органических соединений, содержащих нитрогруппу, двойную связь углерод–углерод и связь углерод–галоген. Проанализированы данные, полученные с применением теоретических и экспериментальных подходов в исследованиях строения и каталитических свойств кластеров платины и палладия для обоснования их активности в гидрогенизационных процессах: образование наночастиц платины и палладия на поверхности углеродных наноматериалов, адсорбции на них молекулярного водорода и молекул органических соединений.

В **главе 2** приведены сведения об использованных в работе реагентах, растворителях и вспомогательных веществах с указанием их квалификации, экспериментальных методиках: очистка реагентов и растворителей, синтез катализаторов, проведение каталитических испытаний, охарактеризованы методы физико-химических исследований носителей и катализаторов, анализа исходных веществ и продуктов реакции, методы расчета кинетических характеристик и методы квантово-химических расчетов.

В главе 3 изложены результаты исследования платино- и палладийсодержащих углеродных наноматериалов с применением физико-химических методов анализа, характеристика их состава, структуры и размера частиц металла. Для описания углеродных наноматериалов и платино- и палладийсодержащих катализаторов на их основе использованы следующие методы: элементный CHNS/O анализ; термогравиметрический анализ и дифференциальная сканирующая калориметрия, просвечивающая электронная микроскопия, сканирующая электронная микроскопия, рентгеноспектральный локальный микроанализ, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, инфракрасная спектроскопия и спектроскопия комбинационного рассеяния.

В главах 4, 5 и 6 описаны результаты каталитических испытаний синтезированных платино- и палладийсодержащих углеродных наноматериалов в реакциях жидкофазной гидрогенизации: гидрирование ряда ароматических нитросоединений, соединений с двойными связями углерод-углерод, гидродегалогенирование органических соединений, гидрогенизационное аминирование и *one-pot* восстановительная циклизация в сопоставлении с данными для катализаторов на активированном угле (Pt/C и Pd/C). В главе 4 речь идет о реакции селективного гидрирования нитробензола, 4-нитрофенола, 4-нитробензойной кислоты, 4-нитроанилина, при этом высокую каталитическую активность в реакции гидрирования нитробензола: платиносодержащие углеродные наноматериалы превосходили по активности коммерческий образец (Pt/C) в 1,5–3,8 раза, а палладийсодержащие углеродные наноматериалы – традиционный катализатор (Pd/C) в 1,5–3 раза. В гидрировании 5-нитросалициловой кислоты до 5-аминосалициловой кислоты – активного вещества ряда лекарственных препаратов, палладийсодержащие наноалмазы оказались более активными по сравнению палладием, нанесенным на уголь. Показано, что платино- и палладийсодержащие углеродные наноматериалы могут быть использованы в качестве катализаторов жидкофазного гидрирования нитрозамещенных фталоцианинов и порфиринов до соответствующих аминопроизводных макрогетероциклов, а также их металлокомплексов.

Глава 5 посвящена гидродегалогенированию хлорбензола, бромбензола, йодбензола, 1,2-, 1,3-, 1,4-дихлорбензолов и тетрахлорметана в присутствии палладийсодержащих углеродных наноматериалов, оказавшихся каталитически активными в указанной реакции. Показана устойчивость к отравлению продуктами реакции и высокая каталитическая активность палладийсодержащих наноалмазов, а добавление в систему гидроксида натрия увеличивает активность образцов в 1,5–2 раза и сокращает время проведения реакции с количественным выходом целевого продукта.

В **главе 6** обсуждаются результаты работы по гидрированию непредельных органических соединений – циклогексена, 1-гексена, аллилового спирта, акриловой, метакриловой, кротоновой и коричной кислот, гидрогенизационного аминирования пропаналя 4-аминобензойной кислотой в присутствии платино- и палладийсодержащих углеродных наноматериалов. В присутствии палладийсодержащих наноалмазов проведена *one-pot* восстановительная циклизация нитрофеноксциклогексанонов с количественными выходами 2,3,4,4а,10,10а-гексагидро-1*H*-феноксазинов – основы биологически активных соединений.

В **заключении** подведены основные итоги выполненного исследования, сформулированы преимущества и перспективы использования платино- и палладийсодержащих углеродных наноматериалов в качестве катализаторов реакций гидрогенизации ненасыщенных органических соединений.

Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов. Достоверность и обоснованность результатов исследования, научных положений и выводов основаны на большом объеме экспериментального материала, подтверждаются использованием широкого спектра современных физико-химических методов исследования.

Основные результаты диссертации опубликованы в 80 печатных работах, в том числе 29 статьях, входящих в перечень ВАК, из которых 20 опубликованы в журналах, индексируемых международными базами данных Scopus и Web of Science, 1 монографии, 9 главах в коллективных монографиях, 1 патенте РФ, а также материалах докладов на международных и российских конференциях.

Автореферат и публикации в полной мере отражают содержание выполненной работы.

Работа соответствует специальности 1.4.14. «Кинетика и катализ» по следующим пунктам паспорта данной специальности:

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.

3. Поиск и разработка новых катализаторов и каталитических композиций, усовершенствование существующих катализаторов для проведения новых химических реакций, ускорения известных реакций и повышения их селективности.

5. В части «Научные основы приготовления катализаторов. Строение и физикохимические свойства катализаторов...».

При прочтении диссертации возник ряд вопросов и комментариев:

1. Некоторые рисунки (например, 4.2, 4.3) перегружены кривыми и плохо читаются в черно-белом варианте. Для улучшения восприятия следовало бы использовать разные типы линий (пунктирные, штрих-пунктирные).

2. Таблицы 1.10, 1.11 и им подобные в обзоре литературы очень большие. Их можно было бы разбить на несколько таблиц по типам реакций или по типам катализаторов для лучшего восприятия.

3. Раздел по квантово-химическому моделированию кластеров металлов очень сильный. Однако он как бы "оторван" от последующих экспериментальных глав. Стоило бы четче сформулировать в конце Главы 1 рабочие гипотезы, которые следуют из этого моделирования и которые автор будет проверять в своей работе.

4. В разделе 3.3 (графенсодержащие материалы) хорошо показано наличие азотсодержащих групп (ИК, элементный анализ). Однако не хватает обсуждения,

как именно присоединение аминов влияет на формирование частиц палладия. Почему именно 3-6 нм? Какова роль амина в процессе восстановления (стабилизация частиц, предотвращение агломерации)?. Наличие аминогруппы безусловно меняет электронную плотность на поверхности ГСМ, и это следовало бы обсудить.

5. В тексте (стр. 166-167) делается вывод о симбатной зависимости активности от удельной поверхности. Однако эта корреляция видна не всегда. Например, Pt/УНВ(N) имеет $S_{уд} = 150 \text{ м}^2/\text{г}$, а Pt/УНВ(Cl) = $245 \text{ м}^2/\text{г}$. Если бы активность определялась только площадью, Pt/УНВ(Cl) должна была бы быть активнее. Вместо этого их активности (в гидрировании нитробензола) сопоставимы. Автор упоминает "структурные особенности", но это общее замечание. Стоило бы более детально обсудить роль дефектов, типа поверхности и доступности пор, а не только $S_{уд}$.

6. В выводах по Главам 4-6 неоднократно подчеркивается, что наноалмазы (НА) являются лучшим носителем. Как следует из таблиц (например, 4.1), Pd/НА действительно показывает высокую активность в гидрировании нитробензола, но Pt/УНВ(Cl) в некоторых случаях (например, гидроаминирование) может его превосходить. Вывод о том, что НА "наиболее каталитически активны" следует либо смягчить, либо более строго обосновать, возможно, с учетом количества активных центров, а не только весового содержания металла.

Отмеченные замечания носят дискуссионный характер и не снижают общего хорошего впечатления о представленной работе Магдалиновой Н.А. Работа хорошо оформлена и соответствует требованиям ВАК РФ.

Заключение

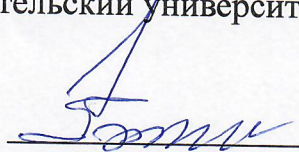
Диссертационная работа Магдалиновой Натальи Александровны «Платино- и палладийсодержащие углеродные наноматериалы в каталитической гидрогенизации органических соединений» по поставленным задачам, уровню их решения, актуальности, объему и достоверности выполненных исследований, научной новизне, теоретической и практической значимости полученных результатов соответствует всем критериям, установленным пп. 9-11, 13, 14

«Положения о присуждении учёных степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 в действующей редакции, предъявляемым к диссертации на соискание ученой степени доктора наук, а ее автор Магдалинова Наталья Александровна заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.14. «Кинетика и катализ».

Я, Винокуров Владимир Арнольдович, даю согласие на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

Официальный оппонент

Доктор химических наук по специальности 02.00.13. «Нефтехимия», профессор, заведующий кафедрой физической и коллоидной химии федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина»



Винокуров Владимир Арнольдович

«14» сентября 2026 г.

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина»

Адрес: 119991, г. Москва, проспект Ленинский, дом 65, корпус 1.

Телефон: +7 (499) 507-85-41.

E-mail: vladimir@vinokurov.me

Подпись Винокурова Владимира Арнольдовича заверяю

