

«УТВЕРЖДАЮ»

ВРИО ректора ФГБОУ ВО
«Тверской государственный
технический университет»

д.э.н., проф.

А.А. Артемьев



2026 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

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 выполненной диссертационной работы

Гетерогенный катализ был и остается основой получения широко спектра продуктов тонкого и основного органического синтеза. Несомненным преимуществом гетерогенного катализа является легкость отделения катализаторов от реакционной массы, возможность их рециркуляции, возможность проведения процесса в жестких условиях, к основным недостаткам следует отнести достаточно невысокие удельные скорости реакции и селективность по отношению к целевым продуктам. Это связано с неупорядоченной структурой и доступностью для реагентов активных центров, расположенных практически только на поверхности носителя. Накопленный в области гетерогенного катализа экспериментальный материал показывает, что, несмотря на существование множества типов носителей, предпочтение чаще всего отдается углеродным материалам, это активированный уголь, сажи, графит и т.д. Наиболее изученными и используемыми в разнообразных химических процессах, таких как гидрогенизация, аминирование, окисление, диспропорционирование, кросс-сочетание и др. с использованием данных носителей являются металлсодержащие катализаторы. Можно констатировать, что именно природа носителя в значительной степени обуславливает форму, размер и место закрепления частиц металла на поверхности.

В качестве носителей активного металла все чаще используются углеродные наноматериалы, к которым относят фуллерены и их производные, фуллереновую чернь, углеродные нановолокна, углеродные нанотрубки, наноалмазы и графенсодержащие материалы. Но, несмотря на возрастающий интерес к таким каталитическим системам, систематические исследования по разработке высокоэффективных катализаторов для реакций гидрогенизации органических соединений отсутствуют, что обуславливает своевременность и актуальность выбранной темы работы.

Научная новизна работы

Впервые получены графенсодержащие материалы, функционализированные аминами: этилендиамином, диэтиленetriамином и триэтиленететраамином, а также палладийсодержащие образцы на их основе, и исследованы их каталитические свойства, показавшие высокую активность, селективность и стабильность в реакциях жидкофазной гидрогенизации органических соединений, содержащих нитрогруппу, двойные связи углерод–углерод, углерод–азот и связь углерод–галоген с количественным выходом продуктов.

Впервые каталитическая активность платино- и палладийсодержащих углеродных наноматериалов изучена в реакции гидрогенизационного аминирования пропаналя 4-аминобензойной кислотой с образованием вторичного амина. Предложен новый способ синтеза замещенных гексагидро-1*H*-феноксазинов в присутствии палладийсодержащих наноалмазов путем *one-pot* восстановительной циклизация нитрофеноксидиклогексанонов. Доказана возможность применения металлсодержащих углеродных наноматериалов в качестве катализаторов гидрирования нитрозамещенных макрогетероциклических соединений и металлокомплексов.

Впервые проведены квантово-химические расчеты изученных молекул субстратов с учетом неспецифической сольватации. Показано, что в качестве дескриптора реакционной способности органических соединений в реакции гидрогенизации может быть использован суммарный заряд на реакционном центре молекул субстратов и получены соответствующие корреляционные уравнения. Впервые проведено квантово-химическое моделирование адсорбции молекул метана, моно-, ди-, три- и тетрахлорметанов – участников ступенчатой реакции гидродегидрохлорирования CCl_4 на кластере Pd_{13} .

Теоретическая и практическая значимость работы

Разработаны новые подходы для получения гетерогенных платиновых и палладиевых катализаторов на основе углеродных наноматериалов. Основное внимание уделено кинетике гидрогенизации органических соединений, содержащих нитрогруппу, двойные связи углерод–углерод, углерод–азот и связь углерод–галоген.

Устойчивость к отравлению продуктами реакции гидродегалогенирования ароматических и алифатических галогенпроизводных и высокая каталитическая активность палладийсодержащих наноалмазов указывает на перспективность использования данных образцов для решения экологических проблем утилизации хлорорганических отходов.

Показана возможность использования платино- и палладийсодержащих углеродных наноматериалов в качестве катализаторов жидкофазного гидрирования нитрозамещенных фталоцианинов и порфиринов для получения соответствующих аминопроизводных макрогетероциклических соединений и металлокомплексов на их основе, а также других процессов с участием молекулярного водорода. Получен патент на палладиевый катализатор гидрирования на основе графенсодержащего материала, функционализированного этилендиамином. Результаты исследования включены в монографию и 9 глав коллективных монографий.

Структура и содержание работы

Диссертационная работа традиционно содержит введение, обзор литературы, экспериментальную часть с описанием объектов и методов исследования, обсуждение результатов, заключения, списки сокращений и цитируемой литературы, включающего 478 наименований, и приложения. Работа изложена на 337 страницах машинописного текста, включая 131 рисунок, 19 схем и 80 таблиц.

Во **Введении** обоснована актуальность работы, сформулированы цель, задачи исследования, научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

Глава 1 «Металлсодержащие углеродные наноматериалы» (Обзор литературы). В разделе 1.1 проанализированы данные о строении углеродных наноматериалов: графена, углеродных нанотрубок, углеродных нановолокон, фуллереновой черни, наноалмазов, отличающиеся от активированного угля наиболее упорядоченной структурой, которую можно контролировать в ходе получения.

В разделах 1.2, 1.3 и 1.4 обсуждаются методы синтеза углеродных наноматериалов - графена, углеродных нанотрубок, углеродных нановолокон, фуллереновой черни, наноалмазов, их модификации и закрепления активных металлов на поверхности перечисленных носителей.

В разделе 1.5 проведен анализ результатов применения металлсодержащих углеродных наноматериалов в качестве гетерогенных катализаторов процессов гидрогенизации органических соединений, содержащих нитрогруппу, двойные связи углерод-углерод, углерод-азот и связь углерод-галоген.

В разделе 1.6 проанализированы результаты экспериментальных и теоретических исследований строения и каталитических свойств кластеров платины и палладия для обоснования их активности в гидрогенизационных процессах. Данные, полученные с применением теоретических подходов, хорошо согласуются с экспериментальными результатами образования наночастиц платины и палладия на поверхности углеродных наноматериалов, адсорбции на них молекулярного водорода и молекул органических соединений.

Глава 2. Экспериментальная часть. Перечислены использованные в работе реагенты, растворители и вспомогательные вещества с указанием их квалификации. Приведены методики очистки реагентов и растворителей, синтеза катализаторов, проведения каталитических испытаний и анализа исходных веществ и продуктов реакции, методы расчета кинетических характеристик, программы и методы для квантово-химических расчетов.

В работе использован широкий спектр следующих физико-химических методов исследования: 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. Для определения скорости реакции использовали волюмометрический метод, для анализа реакционных смесей и продуктов реакций гидрогенизации - газожидкостную хроматографию, хромато-масс-спектрометрию, рентгеноструктурный анализ, спектроскопию ядерного магнитного резонанса,

ультрафиолетовую спектроскопию, потенциометрическое титрование. Квантово-химические расчеты выполнены в рамках теории функционала плотности (DFT) и модели поляризованного континуума растворителя (PCM).

В Главе 3 «Характеристики исследуемых платино- и палладийсодержащих углеродных наноматериалов» обсуждаются результаты, полученные при исследовании платино- и палладийсодержащих углеродных наноматериалов с перечислением физико-химических методов анализа и результаты исследования состава, размера частиц металла, а также структуры образцов платино- и палладийсодержащих углеродных наноматериалов. Подробно описаны методики и условия получения палладий- и платиносодержащих углеродных наноматериалов и закрепления активных металлов на поверхности. Отмечено, что удельную поверхность образцов определяли методом БЭТ, а размеры кристаллитов металла рассчитывали из дифрактограмм по уравнению Селякова-Шеррера.

В Главе 4 «Восстановление ароматических нитросоединений в присутствии платино- и палладийсодержащих углеродных наноматериалов» обсуждаются результаты каталитических испытаний платино- и палладийсодержащих углеродных наноматериалов, в том числе модифицированных аминами в реакции жидкофазной гидрогенизации нитробензола, 4-нитрофенола, 4-нитробензойной кислоты, 4-нитроанилина.

Экспериментально установлено, что все исследуемые образцы катализаторов показали высокую каталитическую активность в реакции гидрирования нитробензола: платиносодержащие превосходили по активности коммерческий образец в 1,5–3,8 раза, а палладийсодержащие – традиционный катализатор в 1,5–3 раза. Причем катализаторы с высоким содержанием металла оказались менее эффективными по сравнению с образцами с низким содержанием платины или палладия.

В главе рассмотрено каталитическое гидрирование 5-нитросалициловой кислоты до 5-аминосалициловой кислоты, применяемой в медицине. Палладий, нанесенный на наноалмаз, и в этой реакции оказался более активным по сравнению палладием, нанесенным на уголь и процесс в первом случае, протекает с меньшим энергетическим барьером. Доказана целесообразность использования платино- и палладийсодержащих углеродных наноматериалов в качестве катализаторов жидкофазного гидрирования нитроаренов, нитрозамещенных фталоцианинов и порфиринов для получения соответствующих аминопроизводных макрогетероциклических соединений и их комплексов.

В главе 5 «Гидродегалогенирование органических соединений в присутствии металлсодержащих углеродных наноматериалов» обсуждаются результаты гидродегалогенирования хлорбензола, бромбензола, йодбензола, 1,2-, 1,3-, 1,4-дихлорбензолов и тетрахлорметана в присутствии палладийсодержащих углеродных наноматериалов, полученные в одинаковых экспериментальных условиях. С применением квантово-химических расчетов моногалогенбензолов показано, что сохраняется зарядовый контроль реакции.

Доказана каталитическая активность палладийсодержащих углеродных наноматериалов в реакциях гидродегалогенирования хлорбензола, бромбензола, йодбензола, 1,2-, 1,3-, 1,4-дихлорбензолов и тетрахлорметана. Наиболее

каталитически активным оказался 1 мас. % палладий, нанесенный на наноалмаз. Добавлением в систему гидроксида натрия можно повысить активность образцов в 1,5–2 раза, и сократить время проведения реакции с количественным выходом целевого продукта.

В Главе 6 «Гидрирование органических соединений с двойными связями $C=C$ и $C=N$ в присутствии платино- и палладийсодержащих углеродных наноматериалов» обсуждаются результаты гидрирования непредельных органических соединений – циклогексена, 1-гексена, аллилового спирта и акриловой кислоты, гидрогенизационного аминирования пропаналя 4-аминобензойной кислотой в присутствии платино- и палладийсодержащих углеродных наноматериалов, проведенных в одинаковых экспериментальных условиях, и *one-pot* восстановительной циклизации нитрофеноксициклогексанонов в присутствии 1 мас. % палладия, нанесенного на наноалмаз. Экспериментально доказано, что платино- и палладийсодержащие углеродные наноматериалы были каталитически менее активны в гидрогенизационном аминировании, чем в гидрировании нитробензола, замещенных нитроаренов и непредельных органических соединений.

В присутствии 1 мас. % палладия проведен синтез 2,3,4,4а,10,10а-гексагидро-1*H*-феноксазинов, являющихся основой биологически активных соединений, методом *one-pot* восстановительной циклизации нитрофеноксициклогексанонов. Продукты реакции получены с количественными выходами, их строение подтверждено методом ЯМР. В результате реакции образуются 2,3,4,4а,10,10а-гексагидро-1*H*-феноксазины с соотношением *цис*-/ *транс*-стереоизомеров 1:3 в случае 2-(2-нитрофенокси)циклогексанона и 3:1 для 2-(2-нитро-4-метилфенокси)-циклогексанона. С применением квантово-химических расчетов молекул субстратов, промежуточных продуктов и продуктов реакции восстановительной циклизации нитрофеноксициклогексанонов с учетом растворителя показано, что протекание реакции более выгодно в полярных растворителях, обеспечивающих преобладание *транс*-изомера в смеси.

Степень достоверности результатов исследования

Степень достоверности и обоснованности результатов исследования, научных положений и рекомендаций, не противоречащих традиционно принятой теории и фундаментальным представлениям в области органической и физической химии, подтверждена согласованностью экспериментальных данных, полученных с использованием новейших методов физико-химического исследования.

Личный вклад автора

Личный вклад автора включает обоснование направления исследования, его цели и задач, осуществление выбора путей и методов их решения. Автором самостоятельно разработана структура диссертационного исследования, проведен поиск и анализ источников литературы, получение, анализ и обобщение экспериментальных результатов, сформулированы выводы и заключения по работе. Автором осуществлялась ведущая роль в подготовке полученных данных к опубликованию и представлению их на научных мероприятиях разного уровня. Основное содержание диссертации опубликовано в 1 монографии, 9 главах в коллективных монографиях, 29 статьях в научных журналах, включенных в перечень ВАК и индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus или Russian

Science Citation Index, 1 патенте РФ на изобретение, в материалах тезисов докладов конференций.

Экспериментальная часть работы, включающая получение ряда катализаторов, каталитические испытания в реакциях гидрогенизации и квантово-химическое моделирование, выполнены лично автором, а также совместно с аспирантом и студентами кафедры фундаментальной и прикладной химии ИвГУ. Ряд исследований выполнен в соавторстве с сотрудниками ФИЦ ПХФ и МХ РАН (г. Черноголовка, Московская обл.) и с сотрудником АО «ГЕНЕРИУМ» (пос. Вольгинский, Владимирская обл.).

При выполнении экспериментальной части для определения физико-химических характеристик катализаторов и аналитического контроля за ходом реакции использованы возможности ряда центров коллективного пользования: Института химии ТюмГУ (г. Тюмень), ИГХТУ и ИХР РАН (г. Иваново), «Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований» ИХР РАН.

Значимость полученных результатов для развития соответствующей области знаний

Создание новых активных, селективных и стабильных катализаторов, установление и понимание зависимости их свойств от структурных характеристик, определяемых природой и поверхностью носителя, природой и размером металлоцентров, несомненно, является необходимым и значимым вкладом в развитие теории и практики гетерогенного катализа.

Описанные в работе подходы могут быть применены для синтеза металлосодержащих углеродных наноматериалов, с использованием, например, никеля или кобальта в качестве активного металла, в том числе, и биметаллических каталитических систем для других практически значимых реакций органического синтеза, таких как окисления, кросс-сочетания, восстановительного ацилирования и пр.

Соответствие материалов диссертации паспорту специальности 1.4.14. – Кинетика и катализ

Проеденное диссертационное исследование соответствует паспорту специальности 1.4.14. – Кинетика и катализ по направлениям:

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.

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

По работе имеются следующие замечания и вопросы:

1. На рисунке 1.24 диссертации наблюдается образование максимумов конверсии толуола в области 440-450 К. При этом при увеличении

температуры выше указанного диапазона наблюдается уменьшение конверсии толуола. В связи с чем, хотелось бы получить более детальное объяснение полученных зависимостей.

2. На стр. 129-130 диссертации в разделе описания методик гидрирования автор указывает на нулевой порядок реакции гидрирования по субстрату, хотя было бы более уместно говорить о псевдонулевом порядке, при этом также хотелось бы обратить внимание автора на образование побочных продуктов образующихся в ходе протекания исследуемых процессов гидрирования.
3. Также было бы желательно определение количества активного металла на поверхности исследуемых катализаторов, что способствовало бы более полному осмыслению влияния размера активных частиц и их электронного состояния на скорость протекания исследуемых каталитических реакций.
4. Хотелось бы прояснить вопрос фокусирования автора, в основном на Pt и Pd, в качестве активных металлов?
5. Также хотелось бы привести в работе вопросы возможного использования полученных катализаторов в промышленном получении важных химических продуктов.

Вопросы носят дискуссионный характер и не снижают ценности представленной работы Н.А. Магдалиновой.

Заключение по диссертационной работе

Диссертационная работа Магдалиновой Натальи Александровны «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 является законченной научной квалификационной работой, обладает научной новизной, теоретической и практической значимостью. Ее можно квалифицировать как исследование, которое вносит существенный вклад в теорию и практику гетерогенного катализа в реакциях гидрогенизации органических соединений, содержащие нитро-, хлор-, углерод-углерод, углерод-азот, нитрозамещенных фталоцианинов и порфиринов для получения соответствующих аминопроизводных макрогетероциклических соединений и их комплексов с использованием платино- и палладийсодержащих углеродных наноматериалов. Результаты работы можно квалифицировать как существенный вклад в развитие теории и практики гетерогенного катализа с использованием новых каталитических систем, обеспечивающих повышение активности, селективности реакций органического синтеза, в том числе в области фармацевтической химии и решении экологических проблем при гидрогенизации хлорсодержащих соединений.

Содержание автореферата соответствует основным идеям, задачам и выводам диссертации. По актуальности, научной новизне, теоретической и практической значимости, совокупности публикаций диссертация «Платино- и палладийсодержащие углеродные наноматериалы в каталитической гидрогенизации органических соединений» отвечает критериям пп. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 г. (в действующей

редакции), а ее автор Магдалинова Наталья Александровна заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.14. – Кинетика и катализ.

Отзыв на диссертацию Магдалиновой Натальи Александровны на тему «Платино- и палладийсодержащие углеродные наноматериалы в каталитической гидрогенизации органических соединений» обсужден и одобрен на заседании кафедры биотехнологии химии и стандартизации «25» августа 2026 г. Протокол заседания кафедры №1 от «25» августа 2026 г.

Долуда Валентин Юрьевич,
доктор химических наук (02.00.15. – Кинетика и катализ); доцент, профессор кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тверской государственный технический университет» (ТвГТУ) «25» августа 2026

Манаенков Олег Викторович,
доктор химических наук (1.4.14. – Кинетика и катализ), доцент, доцент кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тверской государственный технический университет» (ТвГТУ) «25» августа 2026

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тверской государственный технический университет» (ТвГТУ)

Почтовый адрес: 170026, г. Тверь, Наб. А. Никитина, 22.

Телефон: +74822749348.

Эл. почта: science@science.tver.ru.

Официальный сайт: <https://new.tstu.tver.ru>

Подписи Долуды Валентина Юрьевича и Манаенкова Олега Викторовича заверяю, Ученый секретарь Ученого Совета федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тверской государственный технический университет»

25 августа 2026

д.т.н., проф. Болотов Александр Николаевич

