

## ОТЗЫВ

официального оппонента, д.х.н. Бурилова Владимира Александровича на диссертационную работу Мухаметовой Наи́ли Хайдаровны «Катализаторы гидрирования на основе Pd-комплексов гиперразветвленных полиаминоэтиленкарбонатов на оксиде алюминия», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ

**Актуальность темы.** В кумольном методе производства фенола и ацетона, а также в технологии получения пропиленоксида «Sumitomo»,  $\alpha$ -метилстирол образуется в качестве побочного продукта на стадии дегидратации диметилфенилкарбинола. Гидрирование  $\alpha$ -метилстирола обратно в изопропилбензол с последующим возвращением его на стадию алкилирования бензола позволяет замкнуть сырьевой цикл, сократить расходы на закупку свежих углеводородов и минимизировать образование отходов.

Известно, что гетерогенные палладиевые катализаторы обладают высокой активностью и селективностью при гидрировании  $\alpha$ -метилстирола до изопропилбензола при умеренных условиях (температура от 319 до 413 К, давление от 0,44 до 2 МПа). Ключевым фактором эффективности процесса является выбор носителя катализатора. Наиболее востребованным среди неорганических носителей является  $\gamma$ -оксид алюминия, обладающий большой удельной поверхностью, наличием гидроксильных групп на поверхности, а также высокой термической, механической и химической устойчивостью.

Вместе с тем, перспективным направлением признано использование дендримеров и гиперразветвленных полимеров в качестве носителей, однако коммерчески доступные образцы производятся лишь зарубежными компаниями, что создает импортозависимость. Большинство исследований выполнено на уникальных, труднодоступных полимерах, а систематические данные о влиянии номера генерации дендритных структур на каталитические свойства в реакции гидрирования отсутствуют. Диссертационная работа Мухаметовой Н.Х. посвящена синтезу гибридных носителей на основе оксида алюминия и дендритных аминоэтиленкарбонатов разных генераций. Такой подход позволяет улучшить распределение активных центров, предотвратить агрегацию частиц и обеспечить высокую активность и селективность процесса в мягких условиях, что и определяет **актуальность** избранной темы..

Объем диссертации составляет 124 страницы машинописного текста, иллюстрированного 62 рисунками и 4 таблицами. Структурно работа включает введение, три главы (литературный обзор, экспериментальную часть и обсуждение результатов), заключение, перечень условных сокращений и

библиографический список из 184 наименований отечественной и зарубежной литературы.

**Во введении** автор обосновывает актуальность исследования, определяет его цель и формулирует задачи, необходимые для ее реализации. Здесь же представлены научная новизна и практическая значимость работы, а также сформулированы основные защищаемые положения.

**Первая глава** диссертации содержит аналитический обзор литературных данных, посвященный гидрированию ненасыщенных соединений, в частности  $\alpha$ -метилстирола.

Подробно рассмотрены сведения о различных каталитических системах, применяемых для гидрирования  $\alpha$ -метилстирола. Особое внимание уделено катализаторам на основе благородных металлов платиновой группы, которые традиционно проявляют высокую активность и селективность в реакциях гидрирования ненасыщенных соединений. Наряду с ними рассмотрены каталитические системы на основе неблагородных металлов, которые привлекательны с экономической точки зрения, однако зачастую уступают благородным металлам по активности или требуют более жестких условий проведения процесса.

Ключевое внимание в литературном обзоре уделено носителям катализаторов, поскольку именно материал носителя определяет дисперсность активной фазы, ее стабильность и, в конечном счете, эффективность процесса. В работе приведена характеристика различных типов носителей, применяемых в гидрировании  $\alpha$ -метилстирола.

**Во второй главе** подробно представлены объекты исследования и оборудование, а также описаны методики синтеза гибридных носителей и палладиевых катализаторов на их основе. Методы исследования изложены с полнотой, обеспечивающей воспроизводимость результатов, и являются необходимыми и достаточными для установления структуры синтезированных соединений.

**В третьей главе** изложены ключевые результаты диссертационного исследования. В ней систематизированы и проанализированы сведения, касающиеся синтеза гибридных носителей и палладиевых катализаторов на их основе. Кроме того, охарактеризованы каталитические свойства синтезированных палладиевых комплексов и установлены кинетические параметры гидрирования  $\alpha$ -метилстирола.

В заключении представлены основные выводы по результатам проведенных в диссертации исследований. Сформулированные выводы являются корректным обобщением полученных Мухаметовой Н.Х. научных результатов, они логичны, достоверны и внутренне непротиворечивы.

По объектам, методам исследования, научной методологии и сформулированным выводам, диссертационная работа Мухаметовой Наили Хайдаровны соответствует паспорту специальности 1.4.14. Кинетика и катализ: п. 2 в части «Изучение элементарных стадий и кинетических закономерностей протекания гомогенных, гетерогенных и ферментативных каталитических превращений»; п. 3 в части «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».

**Научная новизна** представленной диссертационной работы заключается в получении новых гибридных носителей трех типов: олигоаминоэтиленкарбонатного дендримера на  $\gamma$ -оксиде алюминия, а также гиперразветвленных полиаминоэтиленкарбонатов второй и третьей генераций на  $\gamma$ -оксиде алюминия. На их основе синтезированы соответствующие комплексы Pd(II).

Выявлено, что текстурные характеристики комплексов Pd(II) на гибридных носителях существенно зависят от номера генерации дендритного соединения и заметно отличаются от показателей исходного  $\gamma$ -оксида алюминия ( $S_{\text{вент}} 150 \text{ м}^2/\text{г}$ ,  $V_{\text{пор}} 0,24-0,26 \text{ см}^3/\text{г}$ ). Для олигомера первой генерации и полимера второй генерации удельная поверхность составляет около  $2-4 \text{ м}^2/\text{г}$  при объеме пор  $\sim 0,01 \text{ см}^3/\text{г}$ , тогда как для полимера третьей генерации эти значения возрастают до  $\sim 77 \text{ м}^2/\text{г}$  и  $0,15-0,17 \text{ см}^3/\text{г}$  соответственно.

В интервале температур  $316-346 \text{ К}$  и при парциальном давлении водорода  $\sim 0,1 \text{ МПа}$  все синтезированные катализаторы демонстрируют высокую селективность гидрирования боковой цепи  $\alpha$ -метилстирола. При этом скорость процесса на полимере третьей генерации в  $3-4$  раза выше, чем на олигомере первой и полимере второй генераций. Для палладиевых катализаторов на гибридных носителях определена наблюдаемая энергия активации реакции ( $44-46 \text{ кДж/моль}$ ) и предэкспоненциальный множитель, составляющий  $(2-9) \cdot 10^6 \text{ л} \cdot \text{гкат}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ .

**Теоретическая значимость** работы заключается в выявлении фундаментальных условий формирования палладиевых каталитических систем на основе гибридных носителей: олигоаминоэтиленкарбонатный дендример/ $\gamma$ -оксид алюминия, гиперразветвленный полиаминоэтиленкарбонат второй генерации/ $\gamma$ -оксид алюминия, гиперразветвленный полиаминоэтиленкарбонат третьей генерации/ $\gamma$ -оксид алюминия. Установлено влияние олигоаминоэтиленкарбонатного дендримера

и гиперразветвленных полиаминоэтиленкарбонатов на стабилизацию ионов Pd(II) и наночастиц Pd, а также на их каталитическую активность. **Практическая значимость** работы заключается в том, что предложенные восстановленные комплексы палладия на гибридных носителях могут служить эффективными катализаторами процесса селективного гидрирования  $\alpha$ -метилстирола в изопропилбензол.

**Достоверность** полученных результатов гарантирована использованием достаточного набора независимых и взаимодополняющих современных физико-химических методов исследования, строгим соблюдением стандартизованных лабораторных методик, а также хорошей корреляцией экспериментальных данных, полученных для синтезированных гибридных носителей и палладиевых комплексов на их основе.

**Заключение** полностью соответствует содержанию выполненного исследования и аргументированно вытекает из полученных автором результатов.

Содержание **автореферата** полностью соответствует диссертационной работе, в нем изложены ключевые положения и результаты проведенного исследования.

Результаты проведенного исследования нашли отражение в трех статьях, опубликованных в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ для опубликования материалов диссертационных работ (при этом две статьи индексируются в международных базах Web of Science и Scopus), а также в восьми публикациях в сборниках трудов конференций.

Диссертационное исследование, несомненно, обладает высоким уровнем научной новизны, теоретической и практической значимости. Несмотря на общее положительное впечатление в процессе прочтения диссертации возник ряд замечаний и вопросов, которые не носят принципиального характера:

*Замечания по оформлению:*

1. Многие рисунки (рис. 1.2, 1.6, 1.11, 1.12) в литературном обзоре взяты из публикаций в низком качестве и не переведены на русский язык.
2. На рис. 1.4 некорректно вынесены двойные связи за пределы бензольного кольца.
3. Некоторые фрагменты введения, литобзора и постановки задачи повторяются. Так, например, постановка задачи (стр 43-44) повторяет раздел актуальности диссертации на стр. 5.
4. На рисунках 3.6, 3.10, 3.14 представлены СЭМ изображения, которые названы микрофотографией дендримера. Однако, по-видимому, на

микрофотографии не индивидуальные дендримеры, а сформированные им агрегаты. Следовало бы в подписи к рисунку указывать, в каких условиях образуются подобные агрегаты.

*Вопросы по существу:*

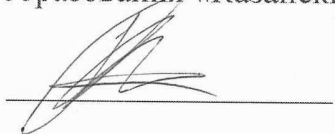
1. Реакция переэтерификации, которую диссертант использует при прививке дендритных носителей, катализируется основанием за счет образования нуклеофильных алкоголятов из терминальных ОН групп дендримера. При этом в реакции используется растворитель этанол, который сам также образует алкоголяты. Почему при наличии избытка этанола в качестве растворителя реакция переэтерификации идет именно с дендримерным алкоголятом? Как в структуре носителя, так и в структуре дендримера есть карбонатные фрагменты. Соответственно, алкоголят может атаковать и карбонат на носителе, и карбонат в звеньях дендримера. Происходит ли такой процесс?
2. На рисунке 3.18 изображена условная структура комплекса Pd(II). Что выступает в качестве противоионов Pd(II) и какова судьба хлорид-ионов? Действительно ли палладий находится в виде Pd(II), или возможно его восстановление спиртом, о чем косвенно свидетельствует серый цвет порошка комплекса? На основании чего на рентгеновской дифрактограмме пик при  $2\theta = 39,16^\circ$  отнесен к ионам Pd(II)?
3. Одним из основных доказательств координации Pd(II) по карбонильному атому азота диссертант приводит уменьшение интенсивностей полос валентных колебаний связей C=O и C–O при 1747 и 1269  $\text{см}^{-1}$ . Помимо уменьшения интенсивности полос важным признаком при координации металлов является смещение полос колебаний в область меньших частот, а уменьшение интенсивности может быть обусловлено различными артефактами. Так, например, при визуальном сравнении ИК спектров носителей с иммобилизованными дендримерами 1 и 3 генерации (рис. 3.8 и 3.16) также наблюдается уменьшение интенсивности полос C=O и C–O, хотя можно было бы ожидать увеличения. Анализировалось ли смещение частот?

По совокупности актуальности, научной новизны и практической значимости диссертация Мухаметовой Н.Х. «Катализаторы гидрирования на основе Pd-комплексов гиперразветвленных полиаминоэтиленкарбонатов на оксиде алюминия», представленная на соискание ученой степени кандидата

химических наук, является научно-квалификационной работой для области кинетики и катализа, в которой содержится решение научной задачи синтеза гибридных носителей на основе дендримера олигоаминоэтиленкарбоната и гиперразветвленных полиаминоэтиленкарбонатов на платформе оксида алюминия и палладиевых катализаторов на их основе, и соответствует критериям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в действующей редакции), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор – Мухаметова Наиля Хайдаровна – достойна присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ.

Официальный оппонент:

доктор химических наук (1.4.3. Органическая химия), доцент, профессор кафедры органической и медицинской химии Химического института им. А.М. Бутлерова Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет»



Бурилов Владимир Александрович

«15» июня 2026 г

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет»

Адрес: 20008, Россия, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Кремлевская, д.18

тел.: 8 (962) 558-53-90

e-mail: Vladimir.Burilov@kpfu.ru

Подпись В.А. Бурилова заверяю



Вход. № 05-2060

«15» 06 2026 г.  
подпись

