

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Мухаметовой Наили 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

1. Актуальность темы диссертационной работы

Современное химическое производство невозможно без широкого применения разнообразных каталитических систем. В полной мере это относится к катализаторам гидрирования, используемых, в частности, в крупнотоннажном процессе получения фенола и ацетона на стадии гидрирования побочного продукта – α -метилстирола (АМС) – в исходный изопропилбензол (кумол). Снижение потерь сырья в крупнотоннажном процессе окисления кумола – чрезвычайно важная практическая задача. Гидрирование ненасыщенных соединений часто осуществляется с помощью палладиевых катализаторов, состав которых исторически совершенствовался для устранения ряда недостатков простых каталитических систем. Выявление сильных и слабых сторон Pd-катализаторов привело к разработке новых типов каталитических систем на неорганическом носителе, у которых каталитические центры стабилизированы органической матрицей. В диссертационной работе Мухаметовой Н.Х. развивается актуальное научное направление по синтезу новых Pd-катализаторов, связанных олигоаминоэтиленкарбонатами и привитых на подложку γ -оксида алюминия. Актуальность диссертационного исследования подтверждает анализ литературы: из 184 процитированных работ более половины (107) выполнено за последние 6 лет, что свидетельствует о неослабевающем интересе научного сообщества к изучению новых каталитических систем.

2. Научная значимость и новизна диссертационной работы

Синтез новых и, как показали кинетические исследования, высокоэффективных катализаторов гидрирования, выполненный соискателем ученой степени, определяет научную значимость и новизну работы. Этому, безусловно, способствовало научное взаимодействие авторов диссертационной работы с коллегами по alma mater – научной группой проф. Кутырева Г.А. Этот, во всех отношениях достойный пример научной коллаборации показывает, что наука – суть коллективное творчество, открывающее дополнительные возможности поиска новых знаний и научных решений. В этом – сильная сторона диссертационной работы и очевидная заслуга соискателя и его научного руководителя.

3. Теоретическая и практическая значимость

В обоснование теоретической значимости диссертационной работы можно привести ряд аргументов. Отмечу два наиболее существенных. Во-первых, это разработка синтеза высокоэффективного Pd-катализатора гидрирования нового поколения на основе доступной компонентной базы. Во-вторых, результаты диссертационной работы укрепляют понимание того, на каких принципах следует создавать эффективные каталитические системы, какие факторы строения влияют на каталитическую активность и как ею можно управлять. Это – фундаментальные вопросы гетерогенного (и гомогенного) катализа, и новая информация по этим вопросам чрезвычайно важна для развития теории катализа.

Практическая ценность работы более чем очевидна. Синтез Pd-катализаторов нового поколения и применение их в различных промышленных процессах гидрирования позволит повысить эффективность технологического процесса, снизить экологическую нагрузку на окружающую среду, наконец, получить ценные органические соединения с большими выходами (ударение на о) и меньшей себестоимостью. В диссертационной работе исследован единственный процесс гидрирования α -метилстирола в кумол, но даже практическая реализация только этого процесса сулит значительный экономический эффект. Хочу пожелать соискателю и научным коллективам профессоров Харлампиди Х.Э. и Кутырева Г.А. чтобы крайне инерционное отечественное химическое производство проявило интерес к этой разработке, и тугие технологические шестеренки производственного механизма провернулись в нужную сторону.

4. Обоснованность научных положений, выводов и рекомендаций

Научные положения и выводы, сформулированные в диссертационной работе, обоснованы. Необходимым условием для этого является достоверность результатов эксперимента. Она не вызывает сомнений и обусловлена воспроизводимостью всего комплекса данных: методик синтеза катализаторов, структурных характеристик комплексов Pd(II) и олигоаминоэтиленкарбонатного дендримера на подложке γ -оксида алюминия, кинетических параметров реакции гидрирования АМС. Результаты экспериментов получены с использованием комплекса современных физико-химических методов: ИК спектроскопия, порошковая рентгеновская дифрактометрия, низкотемпературная адсорбция–десорбция азота, газовая хроматография, масс-спектрометрия, различные варианты электронной и оптической микроскопии, кинетический анализ. Эксперименты выполнены на современном научном оборудовании, использованы апробированные приемы обработки результатов эксперимента. На основании этого сделаны выводы, соответствующие полученным результатам, и рекомендации по дальнейшему развитию работы, не вызывающие возражений.

5. Соответствие содержания диссертации специальности 1.4.14. Кинетика и катализ

Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 1.4.14. Кинетика и катализ: пункт 2 в части «Изучение элементарных стадий и кинетических закономерностей протекания гомогенных, гетерогенных и ферментативных каталитических превращений»; пункт 3 «Поиск и разработка новых катализаторов и каталитических композиций, усовершенствование существующих катализаторов для проведения новых химических реакций, ускорения известных реакций и повышения их селективности»; пункт 5 в части «Научные основы приготовления катализаторов».

6. Структура диссертации и ее содержание

Диссертационная работа изложена на 124 страницах машинописного текста, содержит 62 рисунка и 4 таблицы. Работа состоит из введения, трех глав: литературный обзор, экспериментальная часть, обсуждение результатов, а также заключения, перечня условных сокращений и списка литературы, включающего 184 ссылки на публикации отечественных и зарубежных авторов.

В первой главе (литературный обзор) описаны основные результаты работ последних лет по тематике диссертационного исследования. Обзор хорошо и логично структурирован, приведены сведения о катализаторах гидрирования различной природы (металлы платиновой группы, неблагородные металлы), отмечены достоинства и недостатки описанных каталитических систем. Отдельный раздел посвящен неорганическим и органическим носителям катализаторов гидрирования. Вторая глава содержит описание материалов и реагентов, использованных автором, методики синтеза соединений, методику проведения процесса гидрирования АМС.

Основная глава – третья – содержит описание результатов работы и их обсуждение. Автор последовательно и методично описывает сначала синтез гибридных носителей, затем Pd-катализаторов на этих носителях. Анализируются структурные особенности катализаторов, важные для дальнейшего понимания их каталитической активности. Содержательная часть диссертации логично завершается опытами по каталитическому гидрированию АМС и сравнительным анализом результатов кинетического эксперимента. Диссертация завершается разделами Заключение (по существу, это Выводы), списками сокращений и литературы. Диссертация написана очень аккуратно, с минимальным количеством ошибок, главным образом, не очень русского написания, допущенных, по моему мнению, нативно англоязычным ИИ.

7. Подтверждение опубликования основных результатов диссертационной работы в научных изданиях

Результаты работы представлены в трех статьях в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки России для размещения материалов диссертаций (из

них две статьи опубликованы в журналах Russian Journal of Applied Chemistry и Kinetics and Catalysis, индексируемых в базах WoS и Scopus), а также в 8 публикациях в сборниках материалов научных конференций. Результаты диссертационной работы полно отражены в упомянутых публикациях.

8. Соответствие автореферата содержанию диссертации

Автореферат представляет собой компактное изложение ключевых положений и результатов диссертационного исследования Мухаметовой Н.Х., корректно отражая содержание основного документа – диссертации.

9. Замечания по диссертационной работе и автореферату диссертации

1. Заключение по литературному обзору абсолютно идентично подразделу Актуальность в разделе Введение. При частичной смысловой близости этих разделов диссертации они все же не эквивалентны, и процедура Ctrl-C – Ctrl-P здесь неуместна.

2. В экспериментальной части отсутствует описание ряда методик и расчетов, использованных автором в своей работе, в частности, процедура адсорбции/десорбции азота и детали расчетов адсорбционных параметров методами БЭТ, БДХ и DFT. Диссертационная работа – это квалификационная работа, и автору следовало бы продемонстрировать свою квалификацию и в этих вопросах.

3. Последовательное описание синтеза трех катализаторов (первой, второй и третьей генерации) уместно для квалификационной работы. Но все же, хотелось бы пожелать автору избегать процедуры Ctrl-C – Ctrl-P при изложении пусть даже схожих по содержанию экспериментов.

4. Терминология, использованная автором, в ряде случаев вызывает вопросы.

а) Термин «поли-» при обозначении дендримеров второго и третьего поколения, на мой взгляд излишен: все органические носители суть олигомерные аминоэтиленкарбонатные структуры.

б) Специализированная терминология и ее смысл требуют объяснения в материалах, предназначенных для широкой научной общественности. В частности, на стр.74 диссертации и стр.12 автореферата без объяснений упоминаются капиллярно-конденсационный гистерезис N_2 и N_3 , а также t -метод определения микропор.

5. Доказательство вхождения Pd(II) в состав гибридного носителя объективно нетривиальная задача. Но ИК-аргументация автора (снижение или даже исчезновение полос валентных колебаний C=O и C-O связей за счет координации ионов палладия) очень сомнительна. Авторы приводят всю необходимую информацию (массовое содержание олигомера на оксиде алюминия, массовую долю Pd, структурную формулу дендримера), позволяющую рассчитать мольное соотношение Pd и карбонатных групп. Последних на порядок больше, поэтому координация одного атома Pd в олигомере (держим в уме еще

атомы азота как потенциальные центры координации) не способна подавить поглощение остальных карбонатных групп.

6. Порядки по концентрациям водорода и катализатора не были определены, а приняты равными 1 на основании литературных сведений. Это очень (слишком?) смелое допущение. При этом приводятся ссылки 10 и 173, последняя из которых, по-видимому, ошибочна, а ссылка 10 (электронный ресурс) или ошибочна, или требует детализации.

7. Различия в каталитической активности синтезированных систем объяснен размерным эффектом: более активный катализатор третьей генерации распределен по поверхности неорганического носителя, тогда как Pd-системы меньшего размера могут занимать мезопоры γ -оксида алюминия, что снижает их каталитическую активность. В этой логике следует использовать микропористый носитель, например, цеолиты, вместо мезопористого оксида алюминия, что позволит повысить эффективность Pd-катализаторов первой и второй генерации.


8. В диссертации описано восстановление катализаторов после их применения, но обойден молчанием такой важный аспект как сохранение (или потеря) каталитической активности в последующих циклах гидрирования АМС. Проводились ли повторные опыты гидрирования АМС на использованном ранее катализаторе? С какими результатами?

Заключение

Диссертационная работа Мухаметовой Наиля Хайдаровны «Катализаторы гидрирования на основе Pd-комплексов гиперразветвленных полиаминоэтиленкарбонатов на оксиде алюминия» актуальна, обладает внутренним единством, несомненной теоретической и практической значимостью, содержит новые научные результаты и положения, выдвигаемые для публичной защиты, и свидетельствует о личном вкладе автора диссертации в науку. Автореферат содержит все важнейшие результаты работы. Основное содержание работы полностью отражено в опубликованных статьях. В диссертационной работе Мухаметовой Н.Х. решена важная научно-практическая задача по синтезу и апробации высокоэффективных Pd-катализаторов нового поколения для процессов гидрирования органических соединений. Результаты диссертационной работы вносят существенный вклад в развитие теории и практики гетерогенного катализа. Объем и научный уровень выполненной соискателем работы характеризует Мухаметову Н.Х. как сложившегося специалиста в области химической кинетики и катализа.

На основании вышеизложенного считаю, что диссертационная работа Мухаметовой Н.Х. по критериям актуальности, научной новизне и практической значимости является высококвалифицированным законченным научным исследованием и полностью соответствует требованиям п.п. 9-11, 13, 14 «Положения о порядке присуждении ученых

степеней», утвержденного Правительством Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 г. (в действующей редакции), а ее автор, Мухаметова Наиля Хайдаровна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14.Кинетика и катализ.

Официальный оппонент  Хурсан Сергей Леонидович, доктор химических наук по специальности Физическая химия (02.00.04), профессор, заведующий лабораторией химической физики Уфимского Института химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН, главный научный сотрудник УФИХ УФИЦ РАН, заслуженный деятель науки Республики Башкортостан

Тел. + 7 (917) 432-24-26

e-mail: KhursanSL@anrb.ru

11.06.2026

Я, официальный оппонент, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с защитой диссертации Мухаметовой Наиля Хайдаровны, и их дальнейшую обработку.

Уфимский Институт химии – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук (УФИХ УФИЦ РАН), 450054, Республика Башкортостан, г. Уфа, пр. Октября, д. 71, тел.: +7 (3472) 235560, сайт организации: <http://ufaras.ru/>, e-mail организации: chemorg@anrb.ru

ПОДПИСЬ ЗАВЕРЯЮ:

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ УФИХ РАН

К.Х.И. В.А. ВЫДРИНА



Вход. № 05-9062

« 16 » 06 2026 г.
подпись 