

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

диссертационного совета 24.2.312.03, созданного на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

Министерства науки и высшего образования Российской Федерации
по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук

аттестационное дело N _____
решение диссертационного совета от 03.07.2026 г. №18

О присуждении Мухаметовой Наиле Хайдаровне, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Катализаторы гидрирования на основе Pd-комплексов гиперразветвленных полиаминоэтиленкарбонатов на оксиде алюминия» по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ принята к защите 30.04.2026 г., протокол заседания №12, диссертационным советом 24.2.312.03, созданным на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования (ФГБОУ ВО) «Казанский национальный исследовательский технологический университет» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, д.68, приказом о создании диссертационного совета №426-154 от 12.03.2010 г. (приказом Минобрнауки России №75/нк от 15.02.2013 г. совет признан соответствующим действующему «Положению о совете ...»; приказом Минобрнауки России №561/нк от 03.06.2021 г. диссертационному совету 24.2.312.03 установлены полномочия по защитах диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук на срок действия номенклатуры научных специальностей).

Соискатель Мухаметова Наиля Хайдаровна, 8 декабря 1995 года рождения, в 2020 г. окончила магистратуру федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» по направлению подготовки 18.04.02 Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии. В период подготовки диссертации (с 01.10.2020 г. по 30.09.2024 г.) являлась аспирантом очной формы обучения ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», освоила программу подготовки научно-педагогических кадров по направлению 04.06.01 Химические науки. В настоящее время Мухаметова Наиля Хайдаровна работает в должности инженера-проектировщика в ООО «АР ГРУПП».

Диссертация выполнена на кафедре общей химической технологии ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Научный руководитель – доктор химических наук, профессор Харлампиди Харлампий Эвклидович, ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», кафедра общей химической технологии, профессор.

Официальные оппоненты:

Хурсан Сергей Леонидович – доктор химических наук, профессор, Уфимский институт химии – обособленное структурное подразделение федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук, лаборатория химической физики, г. Уфа, заведующий лабораторией,

Бурилов Владимир Александрович – доктор химических наук, доцент, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет», кафедра органической и медицинской химии Химического института им. А.М. Бутлерова, г. Казань, профессор, –

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» (МГУ), г. Москва, в своем положительном отзыве, подписанном Акопяном Аргамом Виликовичем, доктором химических наук, доцентом, профессором кафедры химии нефти и органического катализа и Карахановым Эдуардом Аветисовичем, доктором химических наук, профессором, заведующим кафедрой химии нефти и органического катализа и утвержденном Федяниным Андреем Анатольевичем, доктором физико-математических наук, профессором, членом-корреспондентом РАН, проректором МГУ, указала, что содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.4.14. Кинетика и катализ по направлениям исследований: п. 2. Изучение элементарных стадий и кинетических закономерностей протекания гомогенных, гетерогенных и ферментативных каталитических превращений; 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. Научные основы приготовления катализаторов. Диссертация Мухаметовой Н.Х. является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задачи влияния генерации дендритных полимеров на каталитические свойства палладиевых катализаторов, имеющей значение для развития химической науки в области

гетерогенного катализа. Рассмотренная работа по актуальности темы, научной новизне, практической значимости полученных результатов, объему и уровню проведенных исследований полностью соответствует требованиям пункта 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24.09.2013 г. (в действующей редакции), предъявляемым ВАК к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук. Полученные Мухаметовой Н.Х. результаты исследований представляют несомненный интерес для научных коллективов, работающих в области гетерогенного катализа. Соискатель Мухаметова Наиля Хайдаровна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ.

Соискатель имеет 11 опубликованных научных работ, в том числе по теме диссертации опубликовано 11 работ общим объемом 2.81 печатных листа (личный вклад соискателя 75%), из них в рецензируемых научных изданиях опубликовано 3 статьи и 8 тезисов докладов в сборниках материалов всероссийских и международных конференций.

В работах представлены результаты синтеза гибридных носителей на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и дендримеров разных генераций, а также полученных на их основе палладиевых комплексов. Исследована их каталитическая активность в реакции гидрирования α -метилстирола, подтверждающая перспективность использования данных систем в процессах органического синтеза.

В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем работах, заимствованный материал без ссылок на автора и(или) источник заимствования, а также результаты научных работ, выполненных в соавторстве, без ссылок на соавторов.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Мухаметова, Н.Х. Синтез, изучение структуры и каталитических свойств комплекса Pd (II) на платформе дендримера аминоэтиленкарбоната и подложке γ -оксида алюминия / Н.Х. Мухаметова, А.Ф. Максимов, Б.Р. Яруллин, М.А. Бочков, Г.А. Кутырев, Э.А. Каралин, Х.Э. Харлампиди // Вестник технологического университета. – 2024. – Т. 27, №. 7. – С. 33-38. DOI: 10.55421/1998-7072_2024_27_7_33.

2. Mukhametova, N.H. Novel hybrid palladium catalysts on substrates of γ -aluminum oxide and hyperbranched polyaminoethylene carbonates of the second and third generations / N.H. Mukhametova, A.F. Maksimov, M.A. Bochkov, G.A. Kutyrev, E.A. Karalin, Kh.E. Kharlampidi // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2025. – V. 98, № 4. – P. 176-183. DOI: 10.1134/S1070427225040020.

3. Maksimov, A.F. Recent Advances in catalytic hydrogenation of α -methylstyrene / A.F. Maksimov, N.H. Mukhametova, Kh.E. Kharlampidi, G.A. Kutyrev // Kinetics and Catalysis. – 2026. DOI: 10.1134/S002315842560097X.

На диссертацию и автореферат поступили положительные отзывы:

– от заведующего лабораторией металлокомплексных и наноразмерных катализаторов (№30) ФГБУН «Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН» (г. Москва), д.х.н., академика РАН В.П. Ананикова и руководителя группы лаборатории металлоорганического синтеза и катализа (№25) той же организации, д.х.н., профессора РАН В.А. Дьяконова; отзыв положительный, без замечаний;

– от главного научного сотрудника Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук (г. Москва), д.х.н., профессора О.Т. Касаикиной; отзыв положительный, без замечаний;

– от заведующего лабораторией органического синтеза Института нефтехимии и катализа – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук (г. Уфа), д.х.н., доцента Л.В. Парфеновой; отзыв положительный, имеются вопросы: 1. Проводилось ли изучение стабильности разрабатываемых катализаторов и возможности их применения в нескольких циклах? Есть ли данные по выщелачиванию палладия из этих систем? 2. В работе синтезированы комплексы Pd(II) на гибридных носителях, а также проведено исследование строения восстановленных форм катализаторов. Однако остается невыясненным, в каком соотношении в рабочем (восстановленном) катализаторе присутствуют ионы Pd(II) и наночастицы Pd(0), и как это соотношение меняется в зависимости от способа получения и структуры дендритного носителя. Были ли использованы методы, позволяющие непосредственно охарактеризовать валентное состояние палладия – например, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС/XPS) или XANES?

– от главного научного сотрудника лаборатории полимерной химии Уфимского Института химии – обособленного структурного подразделения федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук (г. Уфа), д.х.н., профессора С.В. Колесова; отзыв положительный, имеются замечания и вопросы: 1. На схеме 1 приведены структуры гибридных носителей на основе олигодендримера аминокислоты (1 генерация) и гиперразветвленных полимеров (2 и 3 генерации), закрепленных на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Наверное, для простоты изображено присоединение только по одному фрагменту каждого вида к частице неорганического оксида, но остается вопрос, возможно ли присоединение большего числа дендритных фрагментов к каждой частице. Препятствий по топологии, вроде-бы не видно. Кроме того, почему независимо от большой разницы в размерах модифицирующих молекул, весовое содержание модификатора в 1 г образца всегда составляет точно 0,33 г (с. 9). 2. Аналогичный вопрос возникает по отношению к комплексам Pd(II) на гибридных носителях.

Как пишет автор, структура комплексов 9,10 и 11 достоверна (подтверждена целой совокупностью результатов, с. 11). Судя по схеме 2, представляется, что периферических функциональных групп с атомами азота и кислорода карбонатных и гидроксильных фрагментов олигомеров/полимеров, способных к координации с ионами Pd(II), в комплексе на основе полиаминоэтиленкарбоната третьей генерации (комплекс 11) должно быть больше. Почему тогда массовая доля палладия во всех трех комплексах составляет 1.68% (с точностью до сотых долей %). 3. Не очень удачно сформулирована подпись к схеме 3 на с. 13. На рис. 3 (с. 14) была бы очень уместна для сравнения кинетическая кривая конверсии α -метилстирола на промышленном палладиевом катализаторе на носителе C/Al₂O₃/SiO₂.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается их высокой профессиональной квалификацией, широкой известностью своими достижениями и компетенциями в области процессов гетерогенного катализа, наличием публикаций по проблематике, связанной с темой диссертации, и способностью определить научную и практическую ценность диссертации. Официальные оппоненты и ведущая организация не имеют совместных проектов и публикаций с соискателем.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

- осуществлен синтез трех новых гибридных носителей: дендритный олигоаминоэтиленкарбонат первой генерации/ γ -Al₂O₃, гиперразветвленные олигоаминоэтиленкарбонаты второй и третьей генераций/ γ -Al₂O₃, – и на их основе палладиевых каталитических систем (комплексов Pd(II));

- установлено, что олигоаминоэтиленкарбонаты первой и второй генераций преимущественно сосредоточены внутри мезопор частиц γ -Al₂O₃ – это приводит к уменьшению удельной поверхности и объема пор по сравнению с исходным γ -Al₂O₃; олигоаминоэтиленкарбонат третьей генерации располагается в основном на внешней поверхности частиц γ -Al₂O₃;

- показано, что при гидрировании α -метилстирола (температура 316-346 К, парциальное давление водорода 0.1 МПа): все синтезированные палладиевые каталитические системы обеспечивают селективность образования изопропилбензола 100%; комплекс Pd(II) на носителе «олигоаминоэтиленкарбонат третьей генерации/ γ -Al₂O₃» обеспечивает скорость процесса в 3-4 раза выше по сравнению с комплексами Pd(II) на основе олигоаминоэтиленкарбонатов первой и второй генераций;

- найдено, что синтезированные палладиевые каталитические системы характеризуются значениями наблюдаемой энергии активации гидрирования α -метилстирола и предэкспоненциального множителя в диапазонах 44-46 кДж/моль и $2 \cdot 10^6$ - $9 \cdot 10^6$ л·г_{кат}⁻¹·с⁻¹ соответственно.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что предложены пути направленного дизайна новых палладиевых гетерогенных каталитических систем.

Значение полученных результатов для практики подтверждается тем, что среди синтезированных палладиевых каталитических систем *выявлен* лидер – восстановленный комплекс Pd на носителе «олигоаминоэтиленкарбонат третьей генерации/ γ -Al₂O₃», показавший селективность образования изопропилбензола 100% при количественном гидрировании α -метилстирола (346 К, атмосферное давление).

Достоверность результатов исследования подтверждается использованием сертифицированного оборудования и общепринятых надежных физико-химических методов анализа: ИК-спектроскопии, рентгеноструктурного анализа, низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, газовой хроматографии, масс-спектрометрии, конфокальной лазерной сканирующей микроскопии, оптической микроскопии, сканирующей электронной микроскопии и элементного анализа. Статистическая обработка массива данных выполнена с применением программных пакетов MS Excel и Origin. Воспроизводимость результатов эксперимента служит надежным обоснованием сформулированных научных положений и выводов.

Диссертация написана соискателем самостоятельно. Личный вклад соискателя состоит в анализе и систематизации литературных данных, синтезе носителей и каталитических систем на их основе, экспериментальном кинетическом исследовании, анализе и интерпретации полученных результатов, формулировке выводов, подготовке и оформлении статей и тезисов докладов.

Соискатель Мухаметова Н.Х. ответила на прозвучавшие в ходе заседания замечания и вопросы. С рядом высказанных замечаний соискатель согласилась.

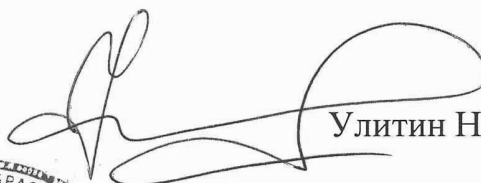
Диссертационным советом сделан вывод, что рассматриваемая диссертация является научно-квалификационной работой и соответствует п. 9 Положения о присуждении ученых степеней (Постановление Правительства РФ №842 от 24 сентября 2013 г. в действующей редакции).

На заседании 3 июля 2026 г. диссертационный совет принял решение присудить Мухаметовой Наиле Хайдаровне ученую степень кандидата химических наук по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ за решение научной задачи синтеза палладиевых каталитических систем на носителях «олигоаминоэтиленкарбонат/ γ -Al₂O₃» и выявления влияния генерации олигоаминоэтиленкарбонатов на активность и селективность синтезированных каталитических систем при гидрировании α -метилстирола, что имеет значение для развития гетерогенного катализа.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 21 человека, из них 5 докторов наук по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ,

участвовавших в заседании, из 29 человек, входящих в состав совета, проголосовал: «за» – 21 , «против» – нет, недействительных бюллетеней – нет.

Председатель
диссертационного совета
24.2.312.03



Улитин Николай Викторович

Ученый секретарь
диссертационного совета
24.2.312.03



Нуруллина Наталья Михайловна

03.07.2026 г.