

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по научной работе и инновациям  
федерального государственного  
бюджетного образовательного  
учреждения высшего образования  
«Кубанский государственный университет»

канд. хим. наук, доц. Шарафан М.В.  
«06» 2021 г.

### ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу **Латыповой Адель Ришатовны**  
**«Физико-химические свойства катализаторов жидкофазной гидрогенизации 4-**  
**нитроанилина на основе Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pd/C, Pd/SiO<sub>2</sub>»**

на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности  
02.00.04 – физическая химия

Известно, что более 90 % всех процессов в современной химии протекают с участием катализаторов. Разработка новых методик синтеза с использованием современных сверхточных приборов расширяет возможности молекулярного дизайна в области создания материалов с заданными свойствами, позволяет подойти к выяснению и раскрытию сложной взаимосвязи «структура- физико-химические свойства-селективность образцов обладающих каталитической активностью, в частности, в реакциях жидкофазной гидрогенизации замещенных бензолов. Раскрытие подобных взаимосвязей крайне важно и необходимо для выяснения причин каталитического действия и развития теории катализа в целом.

Наиболее важными характеристиками любой каталитической системы, в том числе в процессах жидкофазной гидрогенизации замещенных бензолов, является ее активность и стабильность работы. Причин потери активности нанесенных катализаторов достаточно много: смывание металла с матрицы носителя, агломерация металлических частиц, наличие примесей в исходном соединении, отравление и уменьшение площади поверхности из-за блокировки активных центров исходным образующимися промежуточными продуктами реакции, протекание процесса рекристаллизации и пр.

Раскрытие взаимосвязей между изменениями в структурных и физико-химических свойствах синтезированных материалов, обладающих каталитической активностью, и их дезактивацией в процессах жидкофазной гидрогенизации замещенных нитробензолов позволит более обоснованно подходить к разработке способов получения высокоэффективных каталитических систем и к созданию материалов с заданными структурными и физико-химическими характеристиками на основании теоретических представлений.

Несмотря на очевидную необходимость проведения исследований в данной области, информация о взаимосвязи между структурными характеристиками, физико-химическими свойствами и реакционной способностью материалов в процессах жидкофазной гидрогенизации замещенных нитробензолов крайне

ограничена. В большинстве случаев вопросы, связанные с обсуждением причин снижения активности, не имеют достаточного экспериментальных доказательств и надежных теоретических обоснований. Данные проблемы определяют направленность тематики проведенного исследования.

Таким образом, диссертационная работа Латыповой А.Р. крайне актуальна и своевременна.

Диссертация посвящена развитию основ целенаправленного синтеза материалов с заданной структурой и физико-химическими свойствами, обладающих каталитической активностью в жидкофазной гидрогенизации замещенных нитробензолов. Автором получены палладиевые катализаторы путем водного гидролиза соляно-кислого раствора хлорида палладия на гамма-оксиде алюминия, угле марки АР-Д и аморфном кремнеземе, в том числе органомодифицированном кремнеземе и гамма-оксиде алюминия, предварительно обработанного водным раствором азотной кислоты. Установлены взаимосвязи их структурных и физико-химических характеристик с каталитической активностью и стабильностью работы, раскрыты причины дезактивации каталитически активных материалов в условиях жидкофазной гидрогенизации 4-нитроанилина.

*Научная новизна* работы определяется следующими характерными моментами:

- синтезированы палладий содержащие материалы методом водно-щелочного гидролиза тетрачлорпалладата водорода на стабилизирующих матрицах:  $\text{SiO}_2\text{-C}_3\text{H}_6\text{-NH}_2$ ,  $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , обработанном  $\text{HNO}_3$ ;
- установлены параметры строения и пространственной структуры палладий содержащих материалов:  $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pd}/\text{C}_{\text{AP-Д}}$ ,  $\text{Pd}/\text{SiO}_2\text{-C}_3\text{H}_6\text{-NH}_2$ ,  $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , обработанном  $\text{HNO}_3$  и установлена ее взаимосвязь с каталитической активностью палладиевых композитов;
- определены физико-химические характеристики палладий содержащих материалов:  $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pd}/\text{C}_{\text{AP-Д}}$ ,  $\text{Pd}/\text{SiO}_2\text{-C}_3\text{H}_6\text{-NH}_2$ ,  $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , обработанном  $\text{HNO}_3$  и их взаимосвязь с каталитической активностью;
- изучены кинетические закономерности жидкофазной гидрогенизации 4-нитроанилина в присутствии каталитически активных палладий содержащих материалов:  $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pd}/\text{C}_{\text{AP-Д}}$ ,  $\text{Pd}/\text{SiO}_2\text{-C}_3\text{H}_6\text{-NH}_2$ ,  $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , обработанном  $\text{HNO}_3$ .

Структура диссертации построена традиционным образом: включает введение, обзор литературы, экспериментальную часть, обсуждение результатов, заключение список литературы и приложение. Объем диссертации составляет 157 стр., включает 39 таблиц и 113 рисунков. Список использованных источников литературы содержит 157 наименования.

**Глава 1 («Обзор литературы»)** включает материал, касающийся темы исследования, приводится анализ результатов публикаций, посвященных анализу физико-химических закономерностей формирования каталитически активных частиц, взаимосвязи структуры и физикохимии материалов с их каталитической активностью, обсуждаются механизмы превращения нитрогруппы и особенности жидкофазной гидрогенизации замещенных нитробензолов в различных каталитических системах.

В главе «**Обзор литературы**» А.Р. Латыповой приведен обширный иллюстрационный материал, позволяющий проводить сравнение различных каталитических систем с использованием различных носителей, каталитически

активных металлов и различных органических объектов. В заключение обзора литературы автором определены цель и задачи выполненной работы.

Несомненным достоинством обзора литературы является то, что в основном, автор анализирует источники информации за последние 20 лет, с преобладанием материала, полученного зарубежными авторами. Это подчеркивает, как **актуальность**, так и **своевременность** проведенного исследования. Обзор основателен, написан грамотным языком, хорошо систематизирован, легко читается.

В Главе 2 «**Экспериментальная часть**» описаны методики, которые были использованы для получения носителей и каталитически активных материалов, методики исследования структурных и физико-химических свойств материалов, методика проведения кинетического эксперимента и обработки результатов.

Особое внимание автор уделяет анализу результатов, которые получены исключительно на современном оборудовании. В работе автор использует такие методы как: газовая хроматография, импульсная хемосорбция водорода, температурно-программируемое восстановление, температурно-программируемая десорбция аммиака, низкотемпературная адсорбция-десорбция азота, рентгенофазовый анализ, ИК-Фурье-спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия, рентгенофотоэлектронная спектроскопия, просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения, рентгенофлуоресцентный анализ, кинетический метод исследования.

Несомненно, достоинством раздела, и работы в целом, является использование широкого спектра методов исследования, что позволяет делать серьезные обобщения полученных результатов, подчеркивает их объективность и достоверность.

Глава 3 «**Обсуждение результатов**» изложена на 48 страницах текста и представляется наиболее емкой и содержательной частью работы. Многочисленные иллюстрации и фактологический материал, приведенный на рисунках и в таблицах, подтверждает положение о том, что автор **справился с поставленными перед ним задачами и достиг цели работы**.

В главе приводится обсуждение влияния структуры носителей на процесс формирования каталитически активной фазы в процессе гидролитического осаждения палладия, прочность его закрепления, анализ закономерностей влияния морфологии неорганического материала на каталитическую активность полученных материалов с различным содержанием металла в гидрогенизации 4-нитроанилина, обсуждены закономерности влияния и силы кислотных Льюисовских центров неорганических гибридных носителей на активность и стабильность полученных материалов, показана взаимосвязь структурных характеристик синтезированных материалов с их активностью и селективностью в гидрогенизации 4-нитроанилина, отмечены эффекты влияния химического состава поверхности гибридного носителя на каталитические свойства нанесенного палладия. Проведен анализ взаимосвязей структурных, физико-химических характеристик, полученных палладий содержащих материалов с наблюдаемой скоростью превращения 4-нитроанилина и степенью его конверсии.

Выводы, сделанные автором на основании всего массива полученных экспериментальных данных полно и четко отражают основные достижения проведенного исследования.

Выполненное А.Р. Латыповой объемное, сложное исследование и проведенный критический анализ полученных результатов позволяет говорить о том, что она способна ставить перед собой и решать непростые задачи.

Замечания к автореферату и к самой диссертационной работе связаны, в основном, со стилистически неудачными выражениями. После прочтения текста работы возникает ряд вопросов:

1. Чем обусловлен выбор нанесенного количества металла? Почему используются образцы именно с 3%, 4% и 5% содержанием металла?
2. При расшифровке РФЭ-спектров высокого разрешения углерода учитывался ли бета-сдвиг?
3. Согласно данным РФЭС, на поверхности палладий-содержащих материалов до их использования присутствовал натрий в виде карбоната. Однако после эксплуатации катализаторов было установлено отсутствие следов натрия. Возможно ли, что в жидкой фазе реактора присутствовали ионы натрия и могли ли они оказать влияние на кинетику протекания процесса?
4. Что подразумевается под кислотными центрами Льюиса для твердых материалов?
5. Каковы, на взгляд автора работы, перспективы и задачи дальнейших исследований?

Сделанные замечания не носят принципиального характера, являются рекомендательными и не влияют на общее хорошее впечатление от проведенного научного исследования.

Полученные автором результаты прошли апробацию в виде публикаций 3 статей в научных журналах, входящих в международную базу цитирования «Scopus» и приравнены к перечню ВАК, и 6 тезисов докладов в материалах различного уровня.

Основные результаты исследования получены в рамках проекта, поддержанного Фондом научных исследований РФ «Каталитические системы в процессах получения синтетического топлива и его компонентов», №18-79-10157.

Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Полученные результаты будут включены в методические пособия, посвященные описанию современных адсорбционных методов и электронной фотоэлектронной спектроскопии в изучении поверхности как неорганических гибридных носителей, так и гетерогенных катализаторов на их основе.

Полученные результаты можно рекомендовать к использованию в научных центрах, работающих в области физической, неорганической и органической химии: Институт общей неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН (г. Москва), Новосибирский государственный технический университет (г. Новосибирск), Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева (г. Москва), Национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики (г. Санкт-Петербург), Московский институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова (г. Москва), Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского (г. Москва), Ивановский государственный университет (г. Иваново), Тверской государственный технический университет (г. Тверь), Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (г. Новосибирск), Ярославский государственный технический университет (г.

Ярославль), Ивановский институт химии растворов РАН (ИХР РАН, г. Иваново), Московский институт стали и сплавов (г. Москва).

Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия (химические науки) по областям исследования паспорта специальности: п.7 в части «...механизмы сложных химических превращений...», п.10 «Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции».

На основании вышеизложенного можно заключить, что диссертационная работа А.Р. Латыповой представляет собой научно-квалификационную работу по актуальности поставленной задачи, новизне и достоверности полученных результатов соответствует всем требованиям, предъявляемым ВАК к кандидатским диссертациям, соответствует п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденных постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 г. (в редакции от 01.10.2018 г., с изменениями от 26.05.2020 г.), а автор работы – **Латыпова Адель Ришатовна** – заслуживает присуждения ей искомой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Отзыв ведущей организации на диссертацию **Латыповой Адель Ришатовны** «Физико-химические свойства катализаторов жидкофазной гидрогенизации 4-нитроанилина на основе Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pd/C, Pd/SiO<sub>2</sub>» обсужден и утвержден на заседании кафедры органической химии и технологий факультета химии и высоких технологий ФГБОУ ВО «КубГУ» (протокол №14 от «28» мая 2021 г.).

**ФИО составителя:**

д.х.н., проф. Стрелков Владимир Денисович

**Должность:**

профессор кафедры органической химии и технологий, доктор химических наук (02.00.03 – органическая химия)

**Наименование организации:** федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Кубанский государственный университет»

**Почтовый адрес:** 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, д.149

**Телефон:** +7 (918) 177-69-25

**E-mail:** vladstrelkov@yandex.ru

Подпись Стрелкова  
заверяю

Ученый секретарь  
ВО «КубГУ»



к.ф.н., доц. Касьянова Е.М.

« 01 » 06 2021 г